

안전분야-연구자료
연구 원 2001-7-28
S-RD-I-2001-7-28

# 아조화합물 열분해 특성에 관한 연구

A Study on the Thermal Decomposition  
Characteristics of Azo Compounds



한국산업안전공단  
산업안전보건연구원



## 제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 『아조화합물 열분해특성에 관한 연구』에 대한 최종  
보고서로 제출합니다.

2000년 11월 30일

주관연구부서 : 산업안전보건연구원 안전공학연구실

연구책임자 : 책임연구원 김 관 응

## 요 약 문

1. 과 제 명 : 아조화합물 열분해특성에 관한 연구

2. 연구기간 : 2000. 1. 1 ~ 2000. 11. 30

3. 연 구 자 : 책임연구원 김관응

4. 연구목적

- 아조화합물은 사업장에서 발포제, 가교제 및 염료 등으로 많이 사용하고 있음
- 물질의 특성상 매우 큰 위험성을 갖고 있으나, 위험성에 대한 평가가 체계적으로 이루어져 있지 않아 이를 제조, 사용하는데 많은 어려움이 있음
- 아조화합물에 대한 위험특성자료를 개발, 사업장에 보급하여 취급, 증류, 건조조건 수립 및 물질안전보건자료(MSDS) 작성 등에 활용하도록하여 중대 산업사고 예방에 기여하고자 함

5. 연구내용

- 화학물질의 열분해·발화에 의한 화재·폭발 사고 사례 및 분석
- 아조화합물 발포제, 가교제 및 염·안료 자료 종합
- 열분석 및 단열측정에 의한 화학물질 위험성 평가 이론 및 방법 고찰
- 위험성 평가 실험

- 대상물질 : 아조계 발포제 ADCA 입도별 4종 및 아조계염료 4종
- 분석기기 : 열분석 ; 시차주사열량계(DSC), 열중량(TG) 분석  
단열분석 ; 가속속도열량계(ARC)
- 열분석 결과 종합 및 고찰

## 6. 활용계획

- 사업장에서 아조화합물의 제조, 저장, 운송시 취급기준이나 안전 메뉴얼 작성시 자료로서 활용이 가능하고, 증류나 건조 공정에서 공정조건 수립시 자료로서 활용
- 평가기술을 축적하여 위험물이나 신규화학물질 등의 위험성평가 및 위험물 분류 시험 등에 활용
- 아조화합물 관련 물질안전보건자료(MSDS) 작성시 활용
- 기술지도원에서 사업장 기술지도 및 교육시 자료로서 활용

## 7. 연구개요

아조화합물 발포제 아조디카본아미드(ADCA 2~3 $\mu$ m, 6.1~7.2 $\mu$ m, 14~16 $\mu$ m, 23.75 $\mu$ m) 4종 및 염료 4종(Red 241, Black 1, Red 57, Yellow 49) 등 8종에 대해서 열분석(DSC, TG) 및 단열분석(ARC)실험을 수행하였다. 발포제 ADCA는 입자의 크기가 작을수록 낮은 온도에서 발열이 시작되었으며 승온속도가 낮을수록 DSC 발열곡선은 낮은 온도쪽으로 이동하였다. 용해와 동시에 급격한 발열분해를 일으키는 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)이나 벤조일퍼옥사이드(BPO)와는 다르게 ADCA는 분해후에 용해가 일어난다. 발열최대온도( $T_m$ )의 역수와 승온속도( $\alpha$ )의 대수값을 도시(plot)하여 얻은 활성화에너지( $E_a$ )는 37.29Kcal/mole



이었다. 이것은 吉田이 제시한 “활성화에너지 20Kcal/mole 이상의 물질을 반응성화합물질로 한다”는 실험결과에 의하면 ADCA는 반응성화합물질로서의 위험성이 구조적으로 내재되어 있다. ADCA 발열량은 분위기기체의 종류 및 압력에 의존하는데 분위기기체가 공기일 때 보다 질소일 때 그리고 압력이 상압일 때 보다 압력이 높을 때 발열량은 커진다. 또한 분위기기체의 압력의 영향은 질소일 때 보다 공기일 때 더 받는다. 이와같은 발포제의 압력의존성은 발포제의 분자구조의 차이에서 나온 결과이다. 단열열량계인 가속속도열량계(ARC)를 이용한 단열분석에서 ADCA의 발열은 입도별로 136~151℃에서 시작되는데, ADCA의 입도가 작을수록 낮은 온도에서 발열이 시작되고 있다. 최대반응속도에 도달하기까지 2시간 30분에서 3시간이 소요되나 열보정계수( $\phi$ )값으로 보정하면 1시간 10분에서 30분 사이에 도달된다. 입자의 크기에 따라 정도의 차이는 있으나 170~200℃ 온도구간에서 약 10℃/sec의 온도상승과 300~700psi/sec의 압력상승이 일어나는 급격한 분해반응이 일어나는 폭주반응 구간이 있다. 아조염료의 열분석 결과, DSC 측정에서 발열은 매우 높은 온도(280~420℃)에서 일어나며 발열량도 1~30cal/g으로 매우 낮아 吉田 등이 UN에 제시한 기준에 의하면 자기반응성물질에 속하지 않는다. 또한 열중량(TG) 분석에서도 700~800℃의 고온에서도 15~45%의 분해율을 보이고 있어 매우 안정하다. 아조화합물 중 염료로 사용되는 물질은 발포제나 가교제로 사용되는 ADCA, AIBN 등과는 달리 매우 안정하므로 아조계염료에 대해서는 산안법상 폭발성물질로 규정하는 것에 대해서는 좀더 상세한 시험평가 후에 재검토되어야 한다고 생각된다.

## 8. 중심어

열분해, 위험성평가, 발포제, 가교제, 염료, 아조화합물, 폭주반응

# 목 차

제1장 서 론 .....	1
1. 연구목적 .....	1
2. 연구기간 .....	3
3. 연구범위 및 내용 .....	4
제2장 화학물질의 열분해에 의한 화재·폭발사고 사례 및 분석 .....	5
1. 사고 분석 .....	5
2. 사고 사례 .....	7
가. 소디움하이드로설파이트 분해 폭발사고 .....	9
나. 열매( $\text{KNO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ )분해 폭발사고 .....	11
다. HOBT 분해 폭발사고 .....	12
라. M파-PO 분해 폭발사고 .....	13
제3장 아조화합물의 분류 및 용도 .....	15
1. 개 요 .....	15
2. 아조화합물 발포제 .....	16
가. 포(泡)와 그 분류 .....	17
나. 분해형 발포제의 종류 .....	18
3. 아조화합물 발포제의 종류 .....	20
가. 아조니트릴류 .....	21
나. 아조비스포름아미드 .....	23

다. 디아조아미노벤젠 .....	25
라. 아조디카르본산에스테르 .....	26
마. 바리움아조디카르복실레이트 .....	26
바. 아조비스알킬포스페이트 .....	26
사. 아릴비스테트라졸 .....	26
아. 특수한 예로서 아실아릴니트로소아민중 간체인 아조 Coupling을 형성해서 탈질소화하는 화합물도 있다. ....	27
4. 아조계 염·안료 .....	27
가. 염료의 분류와 용도 .....	28
나. 안료의 분류와 용도 .....	29
5. 기타 아조화합물 .....	31
가. 플라스틱 가교제 .....	31
나. 아조형태 중합개시제 .....	31
제4장 열분석 및 단열측정에 의한 열안정성 평가 .....	35
1. 개 요 .....	35
2. 방 법 .....	36
3. 열분석 .....	37
가. 시차열분석(DTA) 및 시차주사열량측정(DSC) .....	38
나. 열중량측정(TG) .....	43
다. 열분석 이론 .....	44
4. 단열측정 .....	52
가. 가속속도열량측정(ARC) .....	53
나. 단열측정 이론 .....	55

제5장 아조계발포제 ADCA 열안정성 평가 .....	61
1. 개    요 .....	61
가. ADCA .....	62
나. 변형된 ADCA .....	65
2. 실    험 .....	66
가. 시료 및 기기 .....	66
나. 실    험 .....	67
3. 결과 및 고찰 .....	68
가. 시차주사열량계 .....	68
나. 열중량(TG) 측정 .....	78
다. ARC에 의한 단일측정 .....	83
라. 열분석 결과 고찰 .....	98
마. 단일측정 .....	100
제6장 아조계염료 열안정성평가 .....	103
1. 개    요 .....	103
2. 제조방법 .....	103
3. 실    험 .....	105
가. 시료 및 기기 .....	105
나. 실    험 .....	106
4. 결과 및 고찰 .....	106
가. 시차주사열량계 .....	106
나. 열중량 측정(TG) .....	108
다. ARC에 의한 단일측정 .....	109
라. 열분석 결과 고찰 .....	113

제7장 결 론 .....	115
1. ADCA DSC 열분석 결과 요약 .....	116
2. ADCA TG 열분석 결과 요약 .....	119
3. ADCA ARC 분석 결과 요약 .....	121
참고자료 .....	125
부 록	
I. 발포제 ADCA ARC 측정 결과 .....	133
II. 아조화합물 안전자료 요약 .....	145

## 제1장 서론

### 1. 연구목적

최근 화학공업에 있어서 두드러진 특징중의 하나는 의약품, 농약 등 부가가치가 매우 큰 제품을 제조하는 정밀화학공업이 발전하고 있는 것으로, 이와 더불어 국내에서 생산되거나 취급되고 있는 화학물질의 수도 다종다양하고 사용과 그 취급량이 증가하고 있다는 것이다. 국내 물질안전보건자료(MSDS)이행 사업장에서 사용하고 있는 화학물질 사용현황(노동부, '99. 4)을 보면, 이들 사업장에서 취급하고 있는 화학물질의 수는 36,500종으로, 이중 9,913종(27.2%)을 제조하고 있다. 특히, 취급하는 화학물질 중 단일물질은 10,173종(28%)이고, 대부분이 혼합물질로 26,327종(72%)을 차지하고 있다.

오랜 동안의 경험으로부터 조건 설정이 표준화되어 있는 석유화학공업과는 달리 정밀화학공업에 있어서는 대상이 되는 공정의 반응조건 등을 제조자 스스로 결정해야 하는 것이 많고, 또한 취급하는 화학물질의 열분해 또는 반응위험특성에 대한 위험성평가는 물론 물질안전자료(MSDS)도 확보되지 않은 상태에서 취급되는 경우가 많아 폭발·화재로 인한 중대재해의 위험성이 매우 높은 상태이다.

뿐만 아니라, 일반적으로 화학물질을 합성하여 제품화하기까지 수율이나 순도 등 경제적인 타당성만을 우선적으로 검토하고 취급물질이나 공정에 대한 위험성평가를 수행하지 않은 상태에서 생산을 추진함으로써 폭발·화재로 인한 중대산업사고가 계속해서 발생되고 있다. 그 대표적인 예가 최근 발생한 여천 산업단지내 ○○케멕스(주)의 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK-PO) 폭발사

고(2000. 8, 인적피해 6명 사망, 19명 부상, 물적피해 약 6억)나 반월 (주)○○ 화학의 폭발사고(2000. 10., 인적피해 사망 2명, 부상 48명)로서 엄청난 인명피해와 경제적인 손실이 발생되었다.

최근 4년간 우리공단에서 조사한 중대재해현황(1997. 1~2000. 8)을 분석한 결과를 보면, 화학물질에 기인한 폭발·화재사고시 인명피해가 다른 분야의 중대재해발생시의 인명피해보다 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 화학물질로 인한 재해발생시의 평균 재해자수는 2.78명으로 중대재해 전체 평균 1.13명의 2.5배에 달한다. 또한, 화학물질에 의한 재해발생건수는 조사기간 4년동안 73건으로 같은 기간동안 발생한 전체중대재해 2,112건의 3.5%이나 재해자수는 203명으로 전체재해자수 2,378명의 8.5%를 차지하고 있어 화학물질로 인한 중대재해 발생시 다른 재해보다 인명 피해가 2.4배 정도 크다는 것을 알 수 있다.

이와 같은 화학물질로 인한 중대재해를 예방하기 위한 대책으로서 위험물질의 화학적 위험성을 사전에 정량적으로 파악하는 것이 무엇보다도 우선하여 필요하다. 이를 위해서는, 사업장에서 제조 또는 취급하는 물질의 화학적 위험성을 평가하기 위한 시험을 행하고, 이미 행하여진 시험결과를 참조하여 폭발 또는 화재의 원인이 되는 물질인가 어떤가, 그 감도는 어느 정도인가, 재해가 발생한 경우에는 어느 정도의 규모가 되는가 등을 사전에 파악해 둘 필요가 있다.

한편 최근의 신규화학물질 및 새로운 기술개발의 진전, 그리고 위험물질의 다양화와 이용범위의 확대가 급속히 이루어지고 있으며, 위험물 규제에 관한 재검토가 행정 및 기업으로부터 요청되고 있다. 위험물 규제의 재검토에 대한 주된 의견은, 종래의 물질지정으로부터 과학적인 판정에 의거한 물질선정에의 이행, 국제적 적합성, 국내 관련법규간의 조정 및 산업기술 진보와의 조화 등을 들 수 있다. 그 결과로서 위험물의 정의를 명확히 하고, 위험성을 시험에

의해 판정하려고 하는 경향이 일반화되어가고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 위와같은 국내외 여건의 변화와 위험물 위험성평가에 대한 요구에 대처 하기위해 필요한 위험성 평가기술을 축적하고 사업장에서 평가자료를 활용할 수 있도록 하기 위해 산업안전보건법상 폭발성물질로 분류되어 있는 아조화합물을 선정하여 우리 연구원이 보유하고 있는 분석장비를 이용하여 열분해·발화위험성을 평가해 보았다. 아조화합물은 플라스틱 발포제, 가교제 및 안·염료로서 주로 사용되고 있으며 국내 플라스틱 발포제의 생산량은 37,400톤('96)으로 매년 30% 이상 증가하고 있다. 발포제는 열분해에 의해 다량의 포(泡)를 생성시키는 물질로서 비교적 낮은 온도에서 다량의 기체를 발생시켜야 하는 특성으로 인하여 반응성 화학물질로 분류되어 있다. 발포제나 가교제로 사용되고 있는 ADCA나 AIBN와 같은 아조화합물은 매우 위험하여 폭발성물질로 규정함이 타당하나 안료나 염료로 사용되는 위험성이 비교적 작은 물질까지도 강한 법적인 규제를 받고 있는 것이 있어 사업장에서 관련법규를 준수하는데 어려움이 많다. 따라서 이 물질에 대한 열분해·발화 위험성을 분석장비를 이용한 평가실험을 통하여 위험 특성자료를 개발하여, 제조·운송·저장시 안전한 취급조건 수립은 물론, 증류·건조공정에서 안전운전 조건 수립에 활용하고자 연구를 수행하였다.

## 2. 연구기간

2000. 1. 1 ~ 2000. 11. 30



### 3. 연구범위 및 내용

반응성화학물질의 위험성은 크게 열안정성, 착화연소성, 기계감도안정성 등 3개 항목으로 검토할 수가 있으나 본 연구에서는 취급과정 중 가장 문제점이 되고 있는 열에 대한 거동 즉, 아조화합물의 열안정성을 중심으로 연구를 수행하고자 하였다. 열안정성을 조사하는 방법에도 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 가장 일반적으로 활용되고 있는 열분석장치(DSC, TGA)와 최근 개발되어 사용되고 있는 단열형 열량계인 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)를 이용한 평가방법으로 연구하고자 하였다.

따라서 외국의 기 연구된 각종 아조화합물의 열안정성 실험결과를 수집, 제시함은 물론 이러한 평가방법의 타당성과 문제점 등을 검토하고 그 이론적 배경을 제시하였으며, 또한 국내 사업장에서 사용 및 생산되고 있는 발포제 ADCA 4종과 아조계염료 4종을 수집하여 실험연구를 통하여 열안정성과 관련이 있는 자료를 개발하여 사업장에서 이들 물질을 취급하거나 생산시 안전운전조건 수립에 활용할 수 있도록 제시하고자 하였다.

## 제2장 화학물질의 열분해에 의한 화재 ·

### 폭발 사고 사례 및 분석

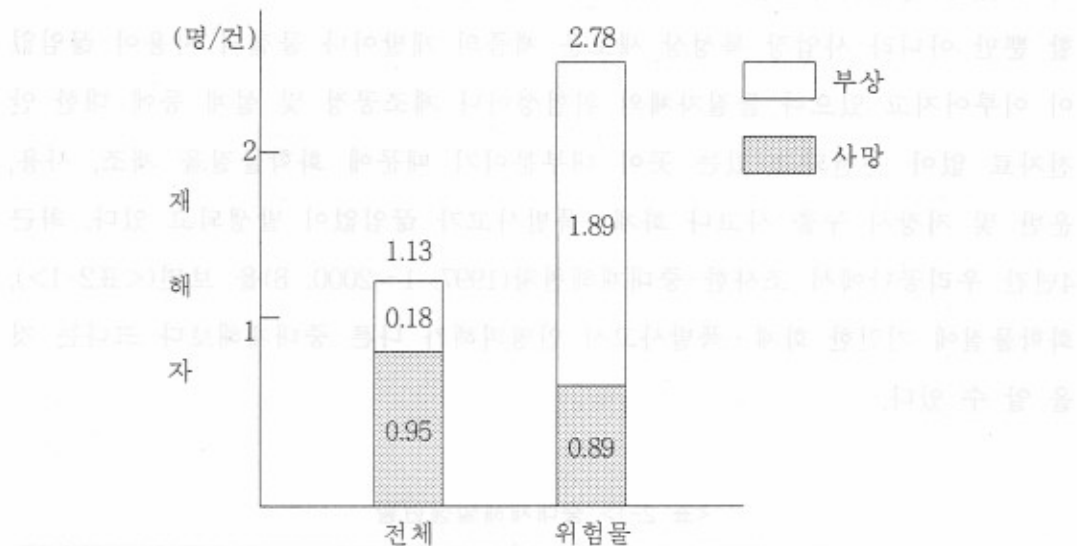
#### 1. 사고 분석

대규모 장치산업인 석유화학공업 사업장과는 달리 소량 다품종 생산을 주로 하고 있는 정밀화학산업분야 사업장은 대부분 중소기업으로 자본과 기술이 영세할 뿐만 아니라 사업장 특성상 새로운 제품의 개발이나 물질의 사용이 끊임없이 이루어지고 있으나 물질자체의 위험성이나 제조공정 및 설계 등에 대한 안전자료 없이 운전되고 있는 곳이 대부분이기 때문에 화학물질을 제조, 사용, 운반 및 저장시 누출 사고나 화재 · 폭발사고가 끊임없이 발생되고 있다. 최근 4년간 우리공단에서 조사한 중대재해현황(1997. 1~2000. 8)을 보면(<표2-1>), 화학물질에 기인한 화재 · 폭발사고시 인명피해가 다른 중대재해보다 크다는 것을 알 수 있다.

<표 2-1> 중대재해발생현황

구 분	사망자수				부상자수				재해자수		재해건수		평균 재해자수 (명/건)	
	명		사망자/ 재해자수		명		부상자/ 재해자수							
	전 체	위험물	전 체	위험물	전 체	위험물	전 체	위험물	전 체	위험물	전 체	위험물	전 체	위험물
총 계	2001	65	0.95	0.89	377	138	0.18	1.89	2,378	203	2,112	73	1.13	2.78
2000.9	202	19	0.96	1.19	45	27	0.21	1.69	247	46	210	16	1.18	2.88
1999	692	19	1.01	1.12	56	22	0.08	1.29	748	41	684	17	1.09	2.41
1998	671	14	0.98	0.88	110	57	0.16	4.44	781	71	687	16	1.14	4.44
1997	436	13	0.82	0.54	166	32	0.31	1.33	602	45	531	24	1.13	1.88

즉, 화학물질로 인한 재해발생시 재해자수는 평균 2.78명으로 중대재해 전체 평균 1.13명의 2.5배에 달한다. 또한 화학물질에 의한 재해발생건수는 73건으로 같은 기간동안 발생한 전체 중대재해 2,112건의 3.5%이나 재해자수는 203명으로 전체 재해자수 2,378명의 8.5%를 차지하고 있어 화학물질로 인한 중대재해 발생시 다른 재해보다도 인명 피해가 2.4배 정도 크다는 것을 알 수 있다. 또한 화학물질에 의한 재해는 다른 재해보다 물적인 피해도 매우 크게 나타나고 있다. 2000. 9. 발생한 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEK-PO) 폭발사고의 경우,



[그림 2-1] 중대재해 인명재해 현황

인명피해(사망 6명, 부상 19명)는 물론 사고공정시설의 전파, 유기과산화물 제조공장 및 주변건물 부분 파손, 공장주변의 승용차 20여대 파손, 인근 7개 사업장설비파손 등 물적피해가 60억원으로 추정되고 있다.

## 2. 사고사례

최근 위험물질의 열발화, 분해, 이상반응에 의한 사고 사례(<표2-2>)에서도 볼 수 있듯이 위험특성에 기인한 화재·폭발 사고는 지속적으로 발생되고 있다. 이와같은 재해는 주로 건조공정이나 혼합금지물질의 혼입 등으로 발생하는데, 위험성평가 미실시 및 작업자의 안전수칙 미준수 등의 원인으로 인하여 주로 발생되고 있다.

<표 2-2> 화학물질의 열분해에 기인한 화재·폭발 사례

번호	사업장명	업종	사 고 개 요	주 요 원 인	재해자수 사망/부상	발생 일시
1	OOMMA(주)	석유화학 제품	MMA제조공정의 열매 hold tank 에 분말의 $\text{KNO}_3$ 와 $\text{NaNO}_2$ 를 투입하여 heating coil에 스팀을 공급, 용해한 후 chute를 산소절단기로 절단, 잠시후 hold tank의 맨홀덮개를 통하여 240℃의 열매가 분출, 발화 - hold tank 및 부속 pipe line 및 insulation cover 소손	열매 원료인 $\text{KNO}_3$ 와 $\text{NaNO}_2$ 내에 함유된 유기물(불순물)에 의한 이상반응으로 급격하게 압력이 상승, 폭발한 것으로 추정 -원료인 $\text{KNO}_3$ 와 $\text{NaNO}_2$ 의 분석 실험결과 Anti-caking agent (0.08~0.2 wt%)외에 240℃에서 발열분해를 일으키는 불명의 유기물 함유	1/0	'93. 1.28
2	OO화학(주)	화학약품 제조	여과건조기에서 소디움하이드로설파이드( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )를 진공건조하여 포장하는 공정에서 진공상태에서 건조기의 밸브를 개방한 후 1분(추정)후에 차단하여 건조기를 회전(2~3분 추정)하는 과정에서 폭발 - 건조기 2기, 부속배판, 건물 천정 등 파손	여과건조기에서 소디움하이드로설파이드를 건조(70~74℃)한 후 진공을 해제하지 않고 밸브를 개방함으로써 공기가 유입되어 급격하게 열분해 되어 폭발한 것으로 추정	2/1	'93. 2.10

번 호	사업장명	업 종	사 고 개 요	주 요 원 인	재해자수 사망/부상	발생 일시
3	○○제련소	화공약품 제 조	여과건조기에서 소디움하이드로 설파이드를 진공건조(건조시간 5 시간, 제품온도 75℃)하던 중 3시 간 30분 후에 건조기가 폭발 - 건조기 전파, 동체 및 뚜껑 비산	여과건조기의 온수(90℃) 및 냉각 수 코일의 용접부위에서 온수가 누출, 소디움하이드로설파이드와 접촉함으로써 급격한 분해반응에 의해 폭발한 것으로 추정.	0/3	'94. 1.22
4	○○정밀 화학(주)	화학제품 제 조 업	의약품 원료인 HOBT(1-hy droxy benzotriazol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O)를 건조하던 중 건조기가 폭발함으 로써 주변의 변압기 및 용제드럼 이 연쇄 폭발 - 건조기 주변건물 및 설비가 파 손되고 인근사업장(10여개소의 건물 및 유리창 파손, 차량 10 대 전소, 30여대 부분 소손또 는 파손	밀폐된 공간에서 가열할 경우 폭 발할 수 있고 180℃이상에서 급 격하게 분해할 수 있는 HOBT를 밀폐된 건조기에서 스팀으로 가 열함으로써 열분해가 가속화되어 폭발한 것으로 추정.	6/39	'94. 7.26
5	(주)○○ 케멕스	석유정제 분 획 물 재처리업	메틸에틸케톤퍼옥사이드(methyl ethylketone peroxide, MEK-PO)공 정에서 MEK- PO의 급격한 분 해로 폭발사고가 발생 - 사고공정시설 전파, 유기 과산화물 제조공장 및 주변 건물 부분 파손, 공 장주변의 승용차 20여대 파손, 인근 7 개 사업장 설비파손 등 물 적피해 60억원 추정	MEK-PO가 황산과 혼합되어 있 는 상태에서 80℃를 초과하면 MEK-PO는 자유라디칼(free radical)을 형성하면서 급속 분해 하는 것으로 보아, 중간생성물 저 장조에서 적절한 중화처리를 하 지 않아, 잔존황산과 MEK- PO 가 분해폭발을 일으킨 것으로 추 정	6/19	2000. 8.21

## 가. 소디움하이드로설파이트 분해 폭발사고

### ○ 사고 개요(1)

1993. 2. 10, 경남 울산 소재 화공약품 제조업체인 OO화학(주) 하이드로 공장내 여과건조기에서 제품(소디움하이드로설파이트, sodium hydrosulfite,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )를 진공건조하여 포장하는 공정에서 진공상태에서 건조기의 밸브를 개방한 후(1분 추정) 차단하여 건조기를 회전(2~3분 추정)하는 과정에서 급격한 분해반응으로 건조기가 폭발한 사고가 발생했다. 피해정도는 포장작업자 2명이 현장에서 사망하고 1명이 경상을 입은 인적피해와 건조기 2기, 부속배관, 건물 천정 등 파손(약 3억 5천만원 추정)의 물적피해를 냈다.

### ○ 주요원인

여과건조기에서 제품(소디움하이드로설파이트)을 건조( $70\sim 74^\circ\text{C}$ )한 후 진공을 해제하지 않고 밸브를 개방함으로써 공기가 유입되어 급격하게 열분해됨으로써 폭발된 것으로 추정되고 있다.

### ○ 사고 개요(2)

1994. 1. 22, 경북 봉화 소재 (주)OO제련소 소디움하이드로설파이트(sodium hydro-sulfite,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )제조공장내 여과건조기에서 진공건조(건조시간 5시간, 제품온도  $75^\circ\text{C}$ )하던 중 3시간 30분 후에 건조기가 폭발하는 사고가 발생했다. 피해정도는 3명이 중경상을 입은 인적피해와 건조기 전파, 동체 및 뚜껑 비산되는 물적 피해를 냈다.

### ○ 주요원인

여과건조기의 온수( $90^\circ\text{C}$ ) 및 냉각수코일의 용접부에서 온수가 누출, 제품(소디움하이드로설파이트)과 접촉함으로써 급격한 분해반응에 의한 폭발로 추정되고 있다.

o 소듐하이드로설파이트의 물리·화학적 성질

소듐하이드로설파이트는 백색 또는 옅은 노란색의 결정성분말, 분자량 174.11, m.p. >300℃(분해)인 가연성고체로서 염색조제, 합성섬유의 환원세정제, 종이, 펄프 등의 표백제 등으로 쓰이고 있다. 화학적으로는 건조상태에서 안정하고, 밀폐상태에서 안전하게 보존되며, 알칼리성 중에서는 비교적 안정하지만 수분과 산소의 공존하에서는 매우 불안정하여 분해·발열과 동시에 이산화황(SO<sub>2</sub>)을 발생한다. 온수에서는 분해하나 냉수에는 조금 녹고 산에는 녹지 않는다. 열, 화염에 노출되었을 때 연소하며, 물이나 소듐 클로라이트(sodium chlorite)와 접촉시 발화한다. 190℃이상 가열시 격렬하게 분해하며 SO<sub>x</sub>을 발생한다. 분해시 발열반응이 일어나고 분해 메카니즘(mechanism)은 매우 복잡하여 조건에 따라 분해 메카니즘이 달라진다.

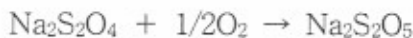
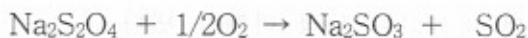
- 밀폐(산소 및 공기차단)상태에서 200℃이상 가열시 화학반응식은 다음과 같다<sup>1)</sup>.



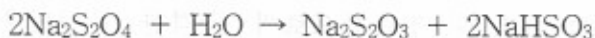
따라서 전반응식은 다음과 같다



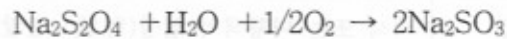
- 공기중에서는 다음과 같이 산화 분해하는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>.



- 수분이 혼입될 경우 다음과 같이 반응하는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>.



- 특히 수분 및 공기와 접촉시는 다음과 같이 반응한다.



#### 나. 열매( $\text{KNO}_3$ , $\text{NaNO}_2$ )분해 폭발사고

##### o 사고개요

1993. 1. 23, 전남 여수시 여천 석유화학단지 내에 소재한 ○○MMA (주)에서 메틸메타아크릴레이트(methylmethacrylate, MMA) 제조공정의 열매(HTS)hold tank에 분말의 질산칼륨(potassium nitrate,  $\text{KNO}_3$ )과 아질산소오다(sodium nitrite,  $\text{NaNO}_2$ )를 투입하여 heating coil에 스팀을 공급, 용해한 후 chute를 산소절단기로 절단, 잠시 후 hold tank의 맨홀 덮개 사이를 통하여 240℃의 열매가 분출, 발화에 의하여 작업자 1명이 사망하고 hold tank 및 부속 pipe line insulation cover가 손실되는 사고가 발생하였다.

##### o 사고원인

열매원료인  $\text{KNO}_3$ 와  $\text{NaNO}_2$ 내에 함유된 유기물(불순물)에 의한 이상반응으로 급격하게 압력이 상승하여 폭발한 것으로 추정되고 있다. 열매(HTS)는  $\text{KNO}_3$  55%,  $\text{NaNO}_2$  45%를 혼합, 용해하여 사용하였으며 그 성질 및 위험성은 <표 2-3>과 같다<sup>3~4)</sup>.



<표 2-3> KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>의 주요물성 및 위험성

	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>
상	무색투명 또는 백색결정성 분말	백색 또는 미황색의 입상(粒狀) 분말
비중	2.10	2.17
융점	339.0℃	271.0℃
용해도	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 물에 녹음[15℃(26/물100), 60℃(111/물100), 100℃(274/물100)]</li> <li>- 에틸알코올에 녹음[상온(0.15g/100ml)]</li> <li>- 알코올, 에테르에 난용(難溶), 글리세린에 녹음</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 물에 녹음[0℃(72/물100), 15℃(81.5/물100), 100℃(163/물100)]</li> <li>- 수용액은 알칼리성을 나타낸다(PH 9)</li> <li>- 알코올, 에테르에 약간 녹음</li> </ul>
비점	400.0℃(분해)	271.0℃(분해)
위험성	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 유기물 및 산화성물질과 접촉시 격렬하게 반응하여 폭발함</li> <li>- 가열에 의해 분해하여 조연성가스(산소)를 발생한다 <math>2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 가연성물질과 접촉시 점화원이 있으면 격렬한 연소 또는 폭발함</li> <li>- 산중류에 의해 분해되어 갈색의 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 발생한다.</li> </ul>

#### 다. HOBT 분해 폭발사고

##### ○ 사고개요

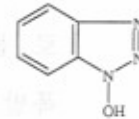
1994. 7. 28 09:25분 경 인천시 가좌동에 소재한 농약제조업체 ○○정밀화학(주)에서 의약품원료인 HOBT(1-hydroxybenzotriazole)를 건조하던 중 건조기가 폭발하면서 주변의 변압기와 용제가 들어있던 드럼들이 연쇄적으로 폭발하여, 인근 사업장 및 도로 등에 영향을 미쳐 6명이 사망하고 50여명의 중경상자가 발생하는 사고가 발생하였다. 이 사고로 인하여 건조기, 주변건물 및 설비가 파손되었고, 인근 사업장의 건물 및 유리창을 파손시켰으며, 차량 10대가 전소되고 30대가 부분소실 또는 파손되었다.

○ 사고원인

밀폐된 공간에서 가열할 경우 폭발할 수 있고, 또한 180℃ 이상에서 급격하게 분해할 수 있는 HOBT를 밀폐된 건조기에서 스팀으로 가열함으로써 열분해가 가속화되어 폭발한 것으로 추정되고 있다.

○ HOBT 물성<sup>3~4)</sup>

- 융점 : 156~159℃
- 구조식 :
- 분해 : 180℃ 이상에서 급격히 발열 분해
- 연소열 : 1,030kcal/kg(계산치)



\* TNT: 1,120kcal/kg

라. MEK-PO 분해 폭발사고

○ 사고개요

2000. 8. 24 10:12경 전남 여수시 여천공단에 소재한 ○○케멕스(주) 여수공장의 메틸에틸케톤퍼옥사이드(methylethylketone peroxide, MEK-PO,  $(CH_3 C_2H_5COO)_2$ )공정에서 MEK-PO의 급속한 분해로 폭발사고가 발생하여 사망 6명, 부상 19명의 인명피해가 발생하였고, 공정건물 및 공정설비가 완전 소손되었으며, 인근 7개 공장이 일시 가동 정지되거나 부분 파손되는 등 60억원의 물적 피해를 낸 사고가 발생하였다.

○ 사고원인

중간생성물 저장조에서 적절한 중화처리를 하지 않아 MEK-PO가 잔존 황산과 반응하여 분해 폭발한 것으로 추정하고 있는데, MEK-PO는 일정온도(80℃) 이상에서 자유라디칼(free radical)을 형성하면서 급속히 분해하는 위험성이 있다<sup>5)</sup>.

o MEK-PO 물성

- 인화점 : 74.5℃
- 발화점 : 205℃
- 반응성 : 산, 알칼리와 접촉시 폭발함. 코발트(Co), 철(Fe) 등과 같은 금속이나 목재, 섬유 등과 같은 가연물과 접촉시 폭발적으로 분해함. 열, 자외선, 충격 또는 마찰 등에 의하여 분해, 폭발함.

## 제3장 아조화합물의 분류 및 용도

### 1. 개 요

아조(Azo)화합물은  $-N=N-$  형태의 원자단을 갖고 있는 화합물로서 산업안전보건법상 위험물 중 폭발성물질로 분류된다. 폭발성물질은 반응성화합물질에 속하는데, 반응성화합물질(reactive substances)은 자기 자신 또는 다른 물질과 반응하여 화재나 폭발을 일으킬 수 있는 물질로서 자기반응성물질(self-reactive substances)과 타물질과의 반응성물질로 분류된다. 자기반응성물질은 공기중의 산소 없이도 발열분해를 일으켜 급격하게 가스를 발생하거나 연소 폭발을 일으킬 위험이 있는 물질로서 비교적 저온에서 열분해를 일으키는 것이 많으며 흔히 불안정성물질(unstable substances)이라고 불리어지고 있다. 국내에서도 안전과 관련하여 흔히 반응성물질이라는 말이 사용되고 있으며 현재 산업안전보건법상에는 명시되어 있지 않으나 소방법에서는 위험물 제 5류에 자기반응성물질을 규정하고 있다. 여기서 규정된 반응성물질은 구조에 의해 종류별로 단지 구분한 것으로서 실제 상당히 위험한 물질이 많이 배제되어 있거나 반면에 위험성이 적은 것이 강한 규제를 받고 있는 것도 있다.

화학물질이 반응성이 크고 격렬하게 분해하거나 폭발을 일으킬 가능성은 그 물질의 화학구조식으로부터 어느 정도의 추정은 가능하다. 그러나 실제 취급되고 있는 물질은 순수한 것도 있지만 혼합물이거나 불순물질이 함유되어 있는 경우가 많으며, 또한 반응성이 큰 원자단을 갖는 것도 비교적 안정한 것이 있어 화학구조식 만으로 그 물질의 위험성을 평가하는 것은 매우 어렵고 곤란한 문제이다. 따라서 취급되는 화학물질에 대해서 최종적으로 열분석이나 단열시

험 등의 위험성평가를 위한 시험을 행하고 안전한 취급온도 및 압력 등을 결정하는 것이 바람직하다.

아조화합물 중 일부 특히 발포제나 가교제로서 널리 사용되고 있는 아조디카본아미드(ADCA)나 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 등은 반응성화학물질에 포함된다.

## 2. 아조(Azo) 화합물 발포제

발포제(發泡劑)는 열분해에 의해 다량의 포(泡)를 생성시키는 물질이다. 섬유제품, 피혁, 종이 등은 공기를 함유한 다공성(多孔性)물질로 그것들이 갖고 있는 보온성(保溫性), 경량성(輕量性), 부양성(浮揚性), 가공성(加工性), 유연성(柔軟性), 촉감성(觸感性) 등의 뛰어난 성질을 인간의 지혜는 목적한 대로 유용하게 쓰고 있다. 고분자화학의 발전과 함께 이들 천연의 다공성물질은 인공적인 것으로 대체되고 있다. 그 다공성물질을 인공적으로 형성시키는 물질이 발포제이다.

원래 아조화합물은 방향족 화합물을 중심으로 해서 발전됐다고 보고 있으나 많은 반응이론, 합성법이 화학분야에 크게 공헌하였다고 할 수 있다. 또한 아조염료, 안료의 명칭을 갖고 있는 등 합성염료의 중심화합물로서의 지위를 유지하고 있다. 그것은 바꾸어 말하면 발포제로서의 아조화합물은 고분자화학의 발전과 함께 개발되었고 이용되었다고 해도 좋다. 발포시키는 것은 합성과는 반대의 분해반응에 의해 가스를 발생시키는 것으로 물리적 여러 문제도 따라온다. 포(泡)에 대한 특징을 간단하게 기술하고 아조화합물의 종류와 유효성, 현재 쓰이고 있는 대표적인 발포제에 대해서 기술하면 다음과 같다.

## 가. 포(泡)와 그 분류

Foam이라는 단어는 포(泡)의 뜻을 갖고 있으며 발포체(發泡體), 함포체(含泡體) 및 다공성물질(多孔性物質) 등으로 표현되고 있다. 원래 포(泡)라는 것은 기체가 액체 또는 고체를 둘러싸고 있는 둥글게 된 상태, 즉 입자상으로 된 것을 말한다. Benning<sup>6)</sup>은 foam이라고 하는 것은 “기체를 분산(分散)상으로 함유하는 콜로이드(colloide)계이다” 또는 “많은 기포가 고체 또는 액체계에 분산된 상태를 말한다”고 정의하고 있다. 따라서 화학발포체의 대칭(對稱)은 지금 널리 쓰여지고 있는 플라스틱폼(plastic foam)으로 기포를 충전(充填)시킨 복합재료라고 할 수 있다. 포(泡)는 각각의 개체가 독립되어 다른 것으로부터 격리되어 있는 독립기포로 서로의 개체(셀)가 통하여 합해져 있는 연속기포와는 구분된다. 양자의 차이는 형성과정으로부터 오는 것으로서 분류를 <표 3-1>에, 또한 plastic foam의 재료, 제조법 및 독립, 연속기포와의 관계를 <표 3-2>에 나타내었다<sup>7)</sup>. <표 3-2>로부터 화학발포체는 분해법에 의해 모두 독립기포 foam을 형성하는 것으로 판단된다.

<표 3-1> 독립기포(獨立氣泡)와 연속기포(連續氣泡)의 예

종별	물질의 분류		독립기포	연속기포
고체포(泡)	무기물	천연물	경석(輕石)	용암(溶岩)
		가공품	발포경량골재	코크스, 목탄
		합성품	각종유리, 각종콘크리트	유리필터(glassfilter)
	유기물	천연물	대나무, 생물체건조	건조목재, 건조해면(海綿)
		가공품	빵, 카스테라	
		합성품	폴리스티렌폼, 폴리에틸렌폼 등	연질폴리우레탄폼, 비스코스스폰지 등
액체포(泡)	용해성	고분자포	포말소화액, 탄산음료	

<표 3-2> 플라스틱폼(plastic foam)의 분류

발포법		독립기포폼	연속기포폼
기체혼입법		PVC	PVC(elastmer법)
발포제 분해법	상압발포법	PE(방사선가교법, 화학가교법), PP(방사선가교법), PVC(레자), 고무(연질, talalay법), 실리콘 유리	
	압출발포법	PE, PP, PVC, ABS 등	
	프레스발포법	PE, PP, PVC(kleber법), 아크릴 수지, 고무(경질)	
	사출발포법	각종 열가소성수지	
용제기 산법(溶 劑氣散 法)	型內발포법	PS	
	압출발포법	PE, PS, 각종 열가소성수지 (celka법)	
	二液혼합법	에폭시수지, 실리콘	페놀수지, 우레아수지
화학반응법		폴리우레탄(경질)	폴리우레탄(연질)
용출법			PE, PVC, 비닐론, 비스코스
소결법(燒結法)			무기, 폴리에티렌, 나일론
기 타			카본

#### 나. 분해형 발포제의 종류

발포제를 분해시킬 때 발생하는 발생 가스량이 많은 것이 바람직한 것은 물론이다. 그 분해특성, 온도, 기재(基材)폴리머의 점도 등 의존하는 많은 요소가 있다. 전부터 쓰여지고 있는 무기화합물, 예를 들면, 탄산염아지드화합물도 현재 일부 쓰여지고 있으나 어려운 점이 많다. 발포제의 이상적인 조건을 Reed<sup>8)</sup>는 다음과 같이 기술하고 있다.

- (1) 일정량의 가스가 일정시간 내에 발생되어 기재(基材)의 용융온도 또는 경화반응 온도와 발포체의 분해온도에 가까운 것
- (2) 분해온도가 적당하게 유지되도록 그 조절이 용이한 것
- (3) 기재(基材)와의 분해성, 용해성이 양호한 것

- (4) 발생가스의 기재(基材)에 대한 확산속도가 적은 것
- (5) 분해 발열량이 적은 것
- (6) 분해가스가 부식성, 독성, 인화성이 없는 것
- (7) 분해잔류물 및 가스가 무색, 불쾌한 냄새, 오염성이 적은 것
- (8) 분해잔류물이 발포된 기재(基材)의 화학적, 물리적 성질에 영향을 주지 않는 것
- (9) 사고, 가황에 영향을 주지 않는 것
- (10) 저장, 수송 중에 안정한 것
- (11) 발생가스량이 많고 값이 싼 것

이상의 조건은 엄밀하게 말해서, 현재 쓰이고 있는 발포제도 이 조건을 반드시 만족시키고 있는 것은 아니다. 발포제의 종류 및 특징이 <표 3-3>에 나타나 있다.

<표 3-3> 발포제의 종류 및 특징

구 분		특 징	종 류
물 리 발 포 제		고체의 용해, 액체의 휘발, 압축가스의 확산 등으로 물리적 상태에 변화를 주면서 Cell이 형성	pentanes(n-pentane, 2-methylbutane, 2,2-dimethylpropane), 1-pentane, cyclopentane, hexanes(n-hexane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,3-dimethylbutane, 2,2-dimethylbutane), 1-hexane, cyclohexane, heptanes(n-heptane, 2-methylhexane), 2,2-dimethylpentane, 2,3-dimethylpentane, 2,4-dimethylpentane, 3,3-dimethylpentane, 3-ethylpentane, 2,2,3-triethylbutane), 1-heptane, benzene, toluene, dichloromethane, trichloromethane, trichloroethylene, 1,2-dichloroethane, trichlorofluoromethane, 1,1,2-trichlorotrifluoroethane, methyl alcohol, ethyl alcohol, IPA, ethylether, Isopropylether, acetone, methylethyl ketone
화학발포제	무기화학 발포제	물질의 열분해에 의한 Products로서 가스의 유리에 의해 Cell을 형성	ammonium bicarbonate, sodium bicarbonate, sodium borohydride
	유기화학 발포제		HDCA(hydrazo dicarbonamide), DPT(N,N'-dinitroso pentamethylene tetramine), OBSH(p,p'-oxybis(benzene sulfonyl hydrazide), TSH(p-toluene sulfonyl hydrazide), PTSS(p-toluene sulfonyl semi carbazide)



### 3. 아조화합물 발포제의 종류

앞에서 기술한 각각의 조건을 고려하면 이상적인 발생가스로서 질소가스가 가장 바람직한 것이 된다. 아조화합물은 탄소-질소간 결합이 비교적 용이한 열 분해를 통해 탈질소화(脫窒素化)하는 경향이 있다. 화학적 발포제의 종류 및 용도 등이 <표 3-4>에 나타나 있다.

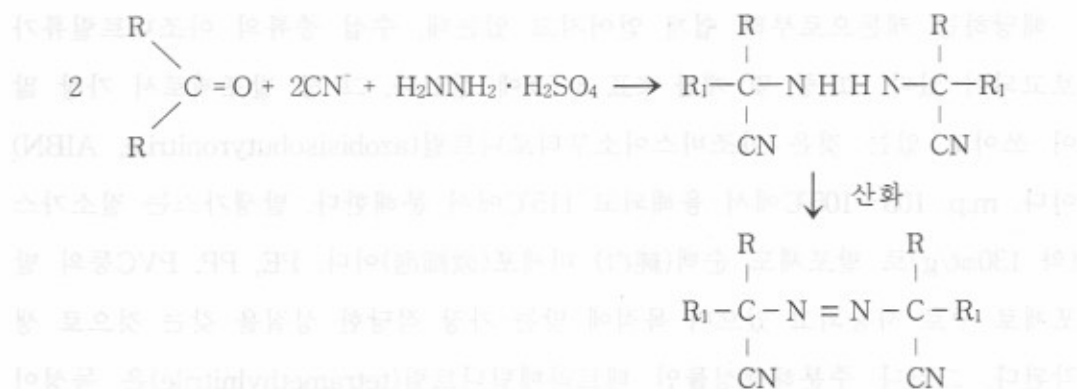
<표 3-4> 화학적 발포제의 종류<sup>9)</sup>

구 분	화 학 명	분해온도 (℃)	가스발생량 (ml/g)	용 도
아조화합물	azodicarbonamide	190~205	225~235	PE, PP, PVC
	axobisisobutyronitrile	115	130	PE, PP, PVC
	diazoaminobenzene	103	240	PE, PP, PVC
니트로소 화합물	DPT(dinitrosopenta- methylenetetraamine)	200	240	Rubber, LDPE
설포닐화합물	OBSH	150~160	125	전선피복, LDPE, PVC
	p-oxibisbenzenesulfonyl- hydrazide			
	p-toluenesulfonylhydrazide	105	120±5	expended rubber
	thiobisbenzensulfonylhydrazide	175	120	인조가죽, PE,
	diphenylsulfon-3,3'-disulfonyl- hydrazide	155	110	고주파용전선피복
	p-toluenesulfonylsemicabazide	226~232	135	코팅용
키커	p-toluenesulfonylacetonhydrazon	125	120	ABS, HIPS, PP, NYLON
	urea activator	135±5	145	rubber, PVC
				발포제의 활성화

다음에 분해성 아조화합물의 예를 나타내었다.

### 가. 아조니트릴(azonitrile)류

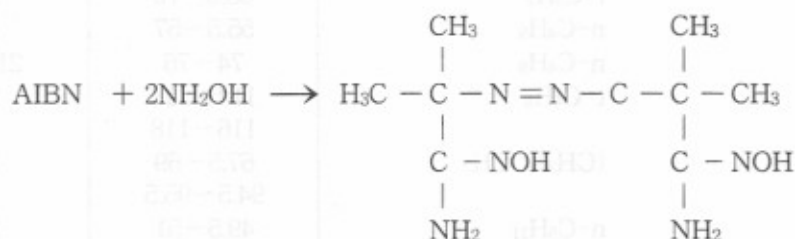
이들 화합물은 중합개시제로서도 중요한 분해메카니즘을 갖고 있어 연구되고 있으며, 합성법은 다음 식의 반응과정에 의한다.



<표 3-5> 아조니트릴류 화합물의 예

R	R <sub>1</sub>	m.p.(°C)	문헌
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	103~105	20, 21
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57	22
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74~75	22
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	73~74	21
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	68.5~70	21
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	55.5~57	21
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74~76	21, 23
CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	114~116	23
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	116~118	
CH <sub>3</sub>		67.5~69	24
CH <sub>3</sub>		94.5~95.5	
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	49.5~51	24
CH <sub>3</sub>	cyclobutyl	82.5~83	25
		38~42	
CH <sub>3</sub>	p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	134	26
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	112~114	27
		60~62	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	110~111	28
		128	
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	133~135	28

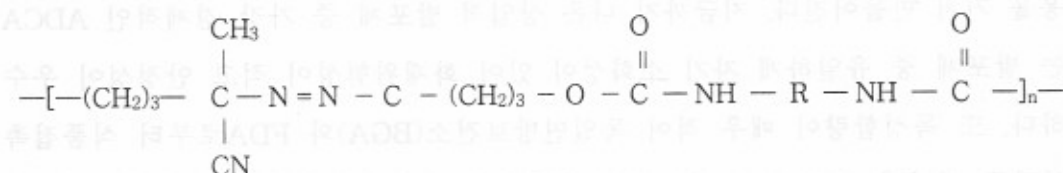
해당하는 케톤으로부터 쉽게 얻어지고 있는데, 수십 종류의 아조니트릴류가 보고되어 있다. 그 중 몇 개를 <표 3-5>에 실었다. 그 중 발포제로서 가장 많이 쓰이고 있는 것은 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)이다. m.p. 103~105℃에서 용해되고 115℃에서 분해한다. 발생가스는 질소가스(약 130ml/g)로 발포체도 순백(純白) 미세포(微細泡)이다. PE, PP, PVC등의 발포제로 주로 사용되고 있으며 목적에 맞는 가장 적당한 성질을 갖는 것으로 생각된다. 그러나 주분해생성물인 테트라메틸니트릴(tetramethylnitrile)은 독성이 있다고 알려지고 있다. 이 무독화(無毒化)를 도모한 것이 아조시클로헥산디니트릴(azocyclohexanedinitrile)로 아세톤(acetone) 대신 시클로헥산(cyclohexane)을 쓴 것이 앞에서 기술한 것과 다르다. 유독성이 감소하는 대신 발생가스량도 85cc/g으로 감소한다. 따라서 다음 식과 같이 oxime화 하는 방법이 있다<sup>8)</sup>.



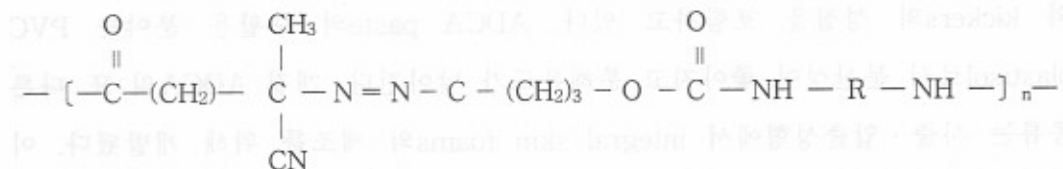
아조이소부티로아미도옥심

- 22 -

으나 가격, 기타 문제로 실용화되고 있지 않다. 특수한 예로서 발포제를 목적으로 하고 있지 않으나 아조비스시안노펜탄노일(azobiscyanopentanoyl)<sup>10)</sup>을 디이소시안나이드(diisocyanide)로 반응시켜 우레탄화된 선형 매크로아조니트릴(macroazonitrile)을 중합개시제로 하는 연구도 있다<sup>11)</sup>.

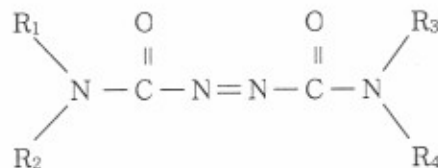


또한 아조디카본익 산 디니트릴(azodicarbonic acid dinitrile)을 염소화해 디아민(diamine)으로 축중합(縮重合)에 의한 폴리머의 합성이 보고<sup>12~13)</sup> 및 시험되고 있다. 이것들은 불안정형 폴리머로 그 분해시에 탈질소화가 발생하는 흥미있는 발포제로 알려지고 있다.



#### 나. 아조비스포름아미드(azobisformamide)류

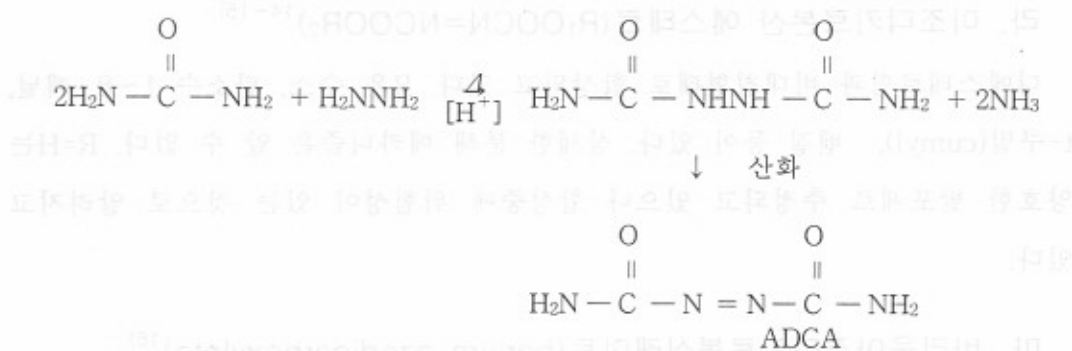
현재 사용되고 있는 발포제 중 가장 중요한 것으로서 그 대표적인 것이 아조디카본아미드(azodicarbonamide, ADCA)이다. 고온 분해형 발포제로서 플라스틱과 용융혼동(溶融混同)이 용이하기 때문에 근년 플라스틱용으로 많이 사용되고 있다. 첨가제를 사용해서 분해온도를 낮추는 것도 가능하다.



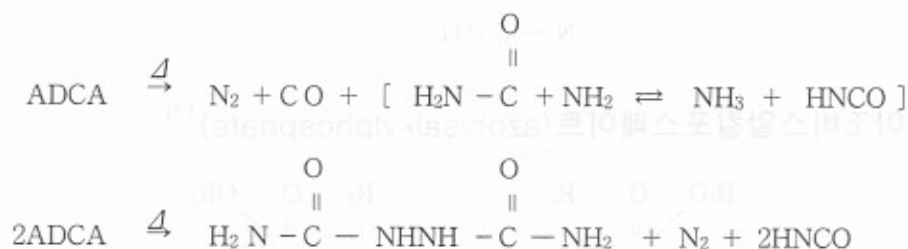
분해속도가 크나 난연성이므로 수송, 저장 중에 분해의 위험도 없어 안정성도 뛰어나기 때문에 폼(foam)의 제조와 관련된 특허도 특히 많다. 발생가스 총량은 225~235ml/g으로 많고 질소가스가 대부분이고, 그밖에 일산화탄소, 탄산가스 및 암모니아가 있다. ADCA는 hydrazine과 urea를 원료로 중합과 산화반응을 거쳐 만들어진다. 지금까지 나온 상업적 발포제 중 가장 경제적인 ADCA는 발포제 중 유일하게 자기 소화성이 있어 화재위험성이 적고 안정성이 우수하다. 또 독성함량이 매우 적어 독일연방보건소(BGA)와 FDA로부터 식품접촉인가를 받았다. ADCA는 진노랑의 결정으로 PE, PP, PVC 등의 발포제로서 사용되고 있으며 밀도는 1.65g/cm<sup>3</sup>, 분해온도는 205~215℃, 방출가스량은 약 220ml/g로 고온분해형 발포제이다.

ADCA를 함유하는 여러 종류의 화합물을 개질 ADCA라고 하며 가장 간단하면서도 오래전부터 사용된 개질 ADCA로는 ADCA paste가 있는데, 분산제와 kickers의 성질을 포함하고 있다. ADCA paste의 주활용 분야는 PVC plastisol로서 분산성이 좋아지고 분해온도가 낮아진다. 개질 ADCA의 또 다른 종류는 사출·압출성형에서 integral-skin foams의 제조를 위해 개발됐다. 이러한 첨가제의 주요한 개질 목적은 ADCA 분해공정을 바꾸어서 금형이나 다이·스크류의 표면에서 plat out 현상을 일으키는 cyanuric acid의 생성을 억제하는 것이다. 또한 백색도 유지와 미세하면서도 일정한 형태의 기포 생성에도 효과가 있다.





Reed<sup>8)</sup>는 유동 파라핀 속에서 ADCA 분해 메카니즘을 다음과 같이 제시하고 있다.



위 식에 의한 이론 가스량은 193ml/g이나 첨가제, 분해조건에 따라 다르게 된다. 식 중의 이소시아나산가스는 이소시아노일 산, 이소시아나이드로 된다.

이상의 2종이 공업적으로도 중요한 발포제이다. 다음에 기술하는 화합물은 이용되어지고 있는 것도 상기의 것과 비교해서 소량이나 Reed의 조건 (2)項에서 기술된 조건에 적합하지 않기 때문에 간단히 소개한다.

다. 디아조아미노벤젠 (phNH-N=N-ph)

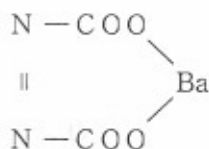
분해온도 103℃, 가스발생량은 115cc/g이다. 고무용 발포제로서 사용되고 있다.

라. 아조디카르본산 에스테르( $R_1OOCN=NCOOR_2$ )<sup>14~15)</sup>

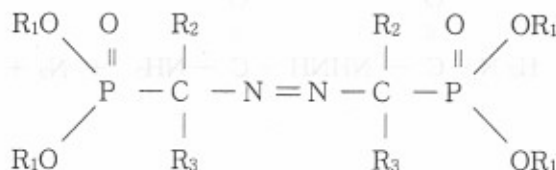
디에스테르형과 비대칭형태로 합성되고 있다. R은 수소, 탄소수 1~8, 페닐, t-쿠밀(cumyl), 벤질 등이 있다. 상세한 분해 메카니즘은 알 수 없다. R=H는 양호한 발포제로 추정되고 있으나 합성중에 위험성이 있는 것으로 알려지고 있다.

마. 바리움아조디카르복실레이트(barium azodicarboxylate)<sup>16)</sup>

고온분해형 발포제로서 분해온도 240~250℃, 가스량은 약 175ml/g이다.

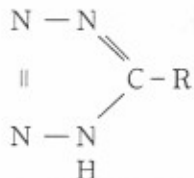


바. 아조비스알킬포스페이트(azobisalkylphosphate)<sup>17)</sup>



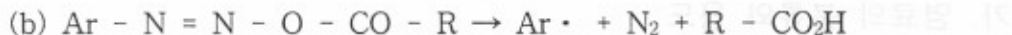
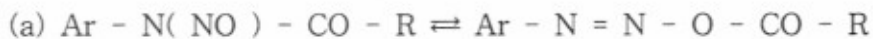
$R_1 \sim R_3$ 를 바꾸어 여러 종류의 것이 합성되고 있으나 분해 메카니즘, 기타는 불명이다.

사. 아릴비스테트라졸



이것도 고온 분해형 발포제로서 흥미 있으나 상세한 내용은 불명이다.

아. 특수한 예로서 아실아릴니트로소아민(Acylarylnitrosoamine)<sup>18)</sup> 중  
간체인 아조 coupling을 형성해서 탈질소화하는 화합물도 있다.



그 밖에 아조디벤조일  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{NOCOC}_6\text{H}_5$ , 아조티오에테르류  $\text{R}_1-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{S}-\text{R}_2$ ,  $\text{R}_1=\text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ ,  $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_{10}\text{H}_7, \text{CH}_2\text{COOH}$  이들 화합물도 탈질소화 분해하나 발포제로서 보다 중합개시제로서 유용하다.

아조벤젠계 화합물은 열안정성도 좋고 일부의 것은 탈질소화 분해한다. 이 경우 페닐기 그것이 개열(開裂)하는 것은 불가능하므로 분자내에 점하는 할합이 작은 다량의 가스를 발생시키는 구조의 것이 유망하다.

아조화합물계 발포제 및 관련화합물의 용도는 넓은 반면 만족할 만한 발포제로는 특히 고온분해형의 것이 바람직하다. 분해 메카니즘 등 이론적인 것도 해결되지 않은 문제들이 많다.

#### 4. 아조계 염·안료

유기합성염료와 유기안료는 유기색소라 부르며, 유기합성염료나 유기안료의 구분은 과학적 구분이 아니고 용도에 따른 편의주의적 구분으로 보면 적합하다. 간단히 구분하면, 가시광선을 선택적으로 흡수 또는 반사함으로써 고유한 색을 나타내는 물질을 색소라하며, 그 중 일정한 방법으로 섬유, 피혁, 모피, 지류 등과 같은 피염물에 염착되어 상당한 일광세탁, 마찰 등에 견뢰도를 갖는 색소를 염료라 하고, 색소를 가지는 미립자로서 피염물의 표면에 직접적으로



염착되지 않고 물리적 방법(접착 등)에 의해 피염물 표면에 색소로 부착되어 고유의 색을 내는 것을 안료라고 한다<sup>9)</sup>.

## 가. 염료의 분류와 용도

염료는 대부분이 섬유염색에 사용되며, 피혁, 모피, 지류 등의 염색에 쓰인다. 염료의 분류법에는 2가지가 있는데 화학구조에 의해 분류하면, 순이론적인 것과 염색의 처리방법에 의해 분류하는 실제 사용상의 분류다. 이 2가지중 일반적으로 염색의 처리방법에 의한 분류를 주로 하고 있어 염색처리방법에 의한 분류를 기술하면 다음과 같다.

### (1) 직접염료

직접염료를 화학구조상으로 보면, 대부분이 아조계 염료이며, disazo계 및 trisazo계도 있다. 극히 소량이지만 동착염 아조염료, dioxazine계, phthalocyanine계의 직접염료도 있다. 직접염료는 중간염을 함유한 염욕에서 먼, 마, 레이온 등의 섬유류에 직접적으로 염착이 되며, 중성 또는 약산성염욕에서는 양모 등의 동물성 섬유에도 직접적으로 잘 염착되는 특성을 가지고 있으며, 수용성 염료다.

### (2) 산성염료

산성염료는 화학구조가 광범위하다. 특히 azo염료(산성 아조염료), 안트라퀴논 염료(산성 안트라퀴논염료), 금속착염 아조염료 등이 중요한데, 대부분이 설펜(sulfon)기 또는 carboxy기를 가지고 있다. 따라서 동물성섬유가 산성염료중에서 荷電된 염기성기와 염료의 아니온이 조염결합을 하게 됨으로 착염이 된다고 본다. 산성염료는 산성염욕에서 양모 등의 동물성섬유 또는 폴리아미드계 합성섬유에 착염하는 수용성의 염료이다.

## 나. 안료의 분류와 용도

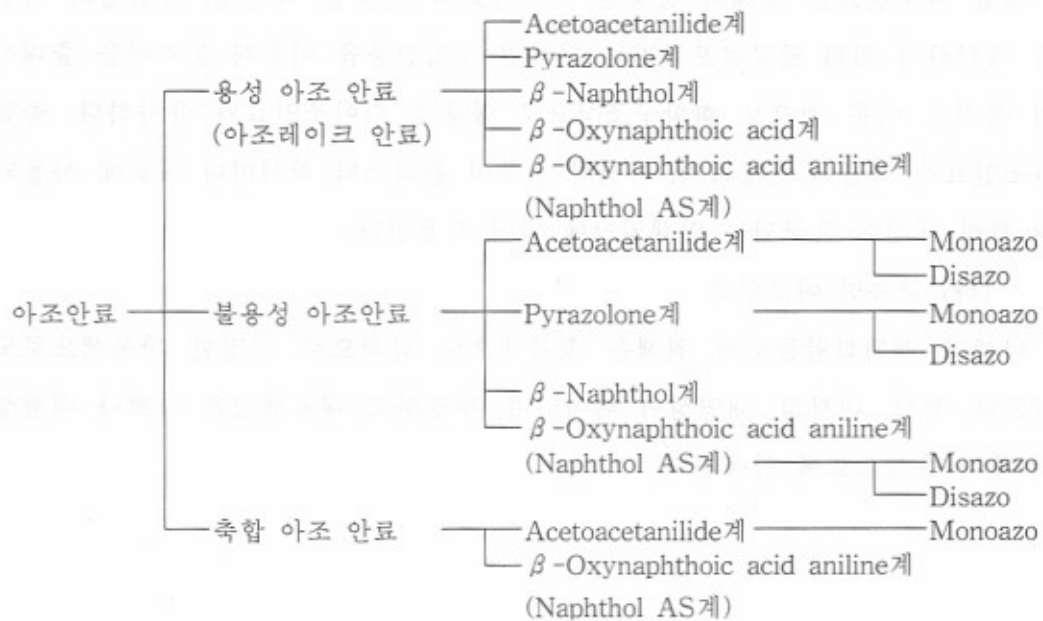
도료, 인쇄잉크, 플라스틱착색, 고무착색, 가구제조, 날염, 제지, 화장품제조, 요업 등에 사용된다. 유기안료는 염료와는 달라 용도별로 분류하지 않고 물성에 의한 분류를 하고 있어 간단하게 물성으로 분류한다.

### (1) 아조안료

#### (가) 불용성 아조 안료

불용성 아조안료는 분자중에 카르복실기, 설펜기와 같은 수용성기를 갖지 않고 있으며, 아조계의 분산염료나 유용염료와 화학구조가 유사해 이러한 종류는 일반적으로 내수성, 내알칼리성이 우수하다. 불용성 모노아조안료와 불용성 디아조안료로 구분한다.

#### 유기안료의 분류



<표 3-6> 주요 안료 종류와 용도

유기안료	Azo Lake	도료, 인쇄잉크, 문구용 및 고무, 수지, 화장품 등의 착색
	불용성 Azo Lake	도료, 인쇄잉크, 문구용 및 플라스틱, 고무, 수지, 피혁, 섬유, 타일 등의 착색

#### (나) 아조레이크 안료

아조레이크(Azo Lake) 안료는 용해성 아조안료라고도 부르며, 현재 사용하고 있는 종류가 비교적 많다. 주요 색상으로는 yellow, red, violet이며, 일반적으로 내용제성은 좋으나 내수성, 내알카리성은 약하다. 아조레이크안료의레이크화에 사용되는 금속염은 염화바륨, 염화칼슘, 염화망간, 염화스트론튬, 염화알루미늄 등이 있으며 아조레이크안료의 커플링성분으로  $\beta$ -naphthol과  $\beta$ -oxynaphthionic산계 아조레이크 안료, 기타 아조레이크 안료로 구분된다.

#### (다) 축합 아조안료

축합 아조안료는 종래의 불용성 아조안료의 내용성, 내광성, 내열성의 약점을 개선하기 위해 클로로포름기나 디아민 축합반응을 이용해 분자량을 증대시켜 목적을 이룬 것으로 화학구조상으로 불용성 디아조안료와 유사하다. 축합 아조안료는 색상이 선명하며, 착색력이 좋아 플라스틱 착색이나 도료에 사용되며 특히 내성이 요구되는 인쇄잉크에 많이 사용한다.

#### (라) 금속염 아조안료

니켈의 배위화합물로서 원색은 황록색으로 담색으로 선명한 황록색으로도 만든다. 특히, 내광성, 내열성이 뛰어나며, 투명하고 내용제성은 나쁘나 내광성이 좋아 유성도료에 사용된다.

## 5. 기타 아조화합물

### 가. 플라스틱 가교제 (架橋劑)<sup>9)</sup>

열에 의해 분해되는 화합물은 중합반응을 개시하고 가교반응에 영향을 준다. 분해속도는 분해속도를 증가시키기 위해 계에 첨가되는 증감제(promotor)와 가속제(accelerator)에 의해 혹은 분해를 지연시키는 금지제에 의해 조절된다. 가교반응에 쓰이는 액체수지에 첨가되는 첨가제는 촉매, 후경화제, 가교제, 개시제 등 여러 명칭으로 불린다. 이런 목적에 쓰이는 화합물질은 유기과산화물과 이에 관련되는 산소를 가지는 화합물이다. 이들은 전형적으로 수지 100에 1~3의 농도로 쓰이며, 최종용도로 쓰이기 바로 전에 수지와 함께 뒤섞는다. 가교결합은 거의 순간적으로 이루어지기 때문에 촉매화된 수지는 제한된 수명을 갖는다. 또 같은 종류의 화합물들이 PS, PVC, 폴리올레핀과 같은 열가소성 수지의 제조에서 초기 중합반응에 쓰이고 있다.

이 용도로 쓰이는 아조화합물은 플라스틱 첨가제이기 보다는 중합촉매로 볼 수 있다.

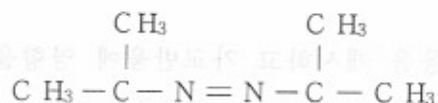
<표 3-7> 가교제 사용되는 아조화합물의 종류

구 분	화합제품명	상태	기타
Azoinitiators	2, 3-Dimethyl-2, 3-diphenylbutane	분말	
	3, 4-Dimethyl-3, 4-diphenylhexane	분말	

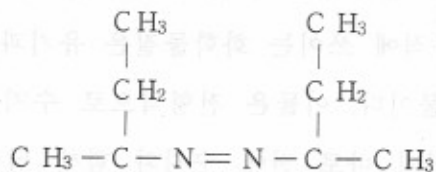
### 나. 아조형태 중합개시제

아조형태 중합개시제에는 다음과 같은 화합물이 알려지고 있다<sup>19)</sup>.

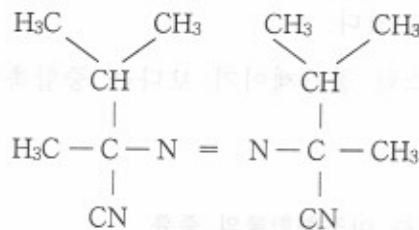
- (1) 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodipropionitrile(2,2'-디메틸-2,2'-아조디프로피오니트릴) m.p. 103~105℃



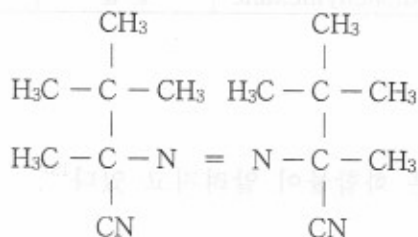
- (2) 2,2'-Dimethyl-2,2'-azodibutyronitrile, m.p. 49~51℃



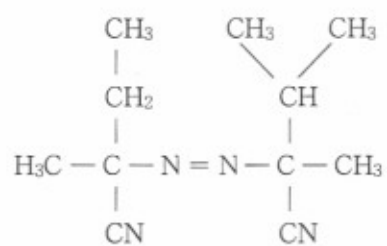
- (3) 2,2',3,3'-Tetramethyl-2,2'-azodibutyronitrile, m.p. 68.5~70℃



- (4) 2,2',3,3,3',3'-Hexamethyl-2,2'-azodibutyronitrile, m.p. 112.5~114℃



(5) 2,2',3-Trimethyl-2,2'-azodibutyronitrile, m.p. 41 ~ 42°C



## 제4장 열분석 및 단열측정에 의한 열안정성 평가

### 1. 개 요

반응성화학물질의 위험성을 평가하기 위해서 각종 실험방법이 활용되고 있으며 앞으로 더욱 훌륭한 실험방법이 계속 개발되어 나아가리라 생각된다. 그러나 국내의 경우 이와 같은 실험에 의한 평가방법이나 평가를 위한 연구가 거의 수행되고 있지 않은 실정으로서 외국의 실험 데이터를 대략 참고하고 있는 정도로서 실제 필요한 정확한 데이터를 실측하여 활용하고 있지는 않다.

특히 과거에 사용한 바가 없는 반응성화학물질을 공정에 도입하여 사용할 경우에는 물질에 대한 안전 데이터와 공정을 충분히 검토한 후에 사용하여야 한다. 앞의 제2장에서 기술한 바와 같은 국내 중대재해사례에서도 조사된 바와 같이 반응성화학물질이나 위험물질로 인한 폭발·화재는 대체로 처음 사용하는 공정에서 발생되거나 취급물질에 대한 안전성을 충분히 검토하지 않은 공정에서 발생되고 있으며 앞으로도 이와 같은 중대재해는 계속 발생할 것으로 우려되고 있다. 따라서 취급물질과 공정에 대한 위험성평가를 철저히 수행해 나가는 것이 재해방지를 위한 최선의 방법이라 할 수 있다. 그러나 불행하게도 일반적으로 공표된 소수의 물질을 제외하고 정밀화학 특유의 다수물질에 관해서 그 위험성이 알려져 있는 예가 많지 않으며 안전한 작업조건을 설정하기 위해서는 무엇보다도 스스로 이러한 위험성에 관한 데이터를 구할 필요가 있다.

반응성화학물질의 위험성평가와 관련하여 중요한 위험성평가방법을 대별하면 열안정성, 착화연소성 및 기계적 충격 및 마찰감도안정성 등으로 구분할 수

있는바 가능한 이를 기본으로 하여 체계적으로 검토해 나가는 것이 바람직 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 취급과정 중에서 가장 문제가 되는 열에 대한 거동, 즉 반응성화학물질의 열안정성에 관한 연구의 토대를 마련하는 데 기여하고자 한다. 열안정성을 조사하는 방법에도 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 일반적으로 활용되고 있는 열분석과 최근 주목받고 있는 단열측정방법을 중심으로 열분해위험성이 매우 높고 국내에서 그 취급량이 많은 발포제를 선정하여 열분해 위험성평가를 실시하고자 한다.

## 2. 방 법

반응성화학물질의 합성, 종류 및 건조공정 등에 있어서 취급온도를 결정하는 것이 안전성을 보장하는데 있어서 아주 중요한 문제 중의 하나가 되고 있다. 높은 온도에서 이들 작업을 행할 경우 작업효율이 증가하는 반면에 반응성화학물질 그 자체 또는 부생성물이나 종류간류물의 분해 등으로 인하여 폭발·화재의 위험성이 증가될 수 있다. 따라서 각 농도 및 압력 등의 조건하에서 반응성화학물질의 열안정성을 검토하여야 하나 현장에서 취급하는 화학물질의량은 수백 kg 이상을 초과하는 경우가 많아 실험실에서 수 mg으로부터 수 g 정도의 시료를 사용한 열안정성 실험데이터를 활용하기 위해서는 적용범위 및 적용조건에 관해서 충분한 주의가 주어져야 한다.

이와 같은 반응성화학물질 취급시의 열안정성을 평가하기 위해서는 시료내의 온도구배 및 축열 등을 고려하여 비교적 큰 용량의 시료에 의해서 실험을 행하는 것이 바람직하지만 실험 중의 위험성 및 취급의 어려움 등으로 실시하기가 곤란한 경우가 많다. 따라서 주로 소량의 시료를 사용하여 반응성화학물질의 반응위험이나 분해위험에 관하여 실험을 행하고 온도, 압력, 시간 등 실제 조작조건을 검토하는 것이 필요하다.



반응성화합물질이 어느 정도로 발열 또는 분해를 개시하느냐 하는 것은 그 상태하에서 열의 외부 방출정도에 따라서 다르다. 일반적으로 반응이나 분해에 있어 열이 외부로 방출되지 않는 단열상태에 있어서는 비단열상태에 비하여 상당히 낮은 온도에서 반응을 개시한다. 이 비단열상태에서의 시험방법 중 대표적인 것이 열분석이며 그 외에 ASTM에서 규정한 표준시험법<sup>29)</sup>, Prins maurits laboratory(TNO-PML)에서 개발된 등온저장시험법<sup>30)</sup> 등이 있다. 한편 단열상태에서의 시험방법도 앞에서 언급한 각종 방법이 있다. 본 연구에서는 열분석장치(TGA, DTA 및 DSC) 및 Columbia scientific industries(CSI) Co.에서 개발된 가속속도열량측정장치(ARC)<sup>31)</sup>를 사용하여 실험을 행하고자 하는 바 다음에 이들 분석원리 등을 자세하게 기술하고자 한다.

### 3. 열분석

국제열분석연합(ICTA)에서는 열분석을 「어느 물질이 제어된 온도프로그램에 따를 때에 그 물질 또는 반응생성물의 물리적성질을 온도의 관계로서 측정하는 일련의 기술」이라고 정의하고 있다<sup>32)</sup>. 즉 열분석은 일정 승온속도에 따른 시간적변화를 나타내는 동적분석수단이다. 이 정의에 의하면 정온하나 단열하에 있어서 열적인 측정법은 일반적으로 열분석이라고 불리어지지 않는다.

열분석에는 많은 종류가 있으나 시차열분석(differential thermal analysis, DTA), 시차주사열량측정(differential scanning calorimetry, DSC) 및 열중량측정(thermogravimetry, TG)이 그 대표적인 것이며, 그 외에 발생가스분석(EGA), 열기계적분석(TMA), 열전기적분석(TEA) 등이 있다.

또한 상기 방법을 상호연결한 TG-DTA, TG-DSC 등과 최근에는 열분석시 발생하는 가스를 분석하기 위하여 질량분석계(MS) 등을 연결한 TG-MS,

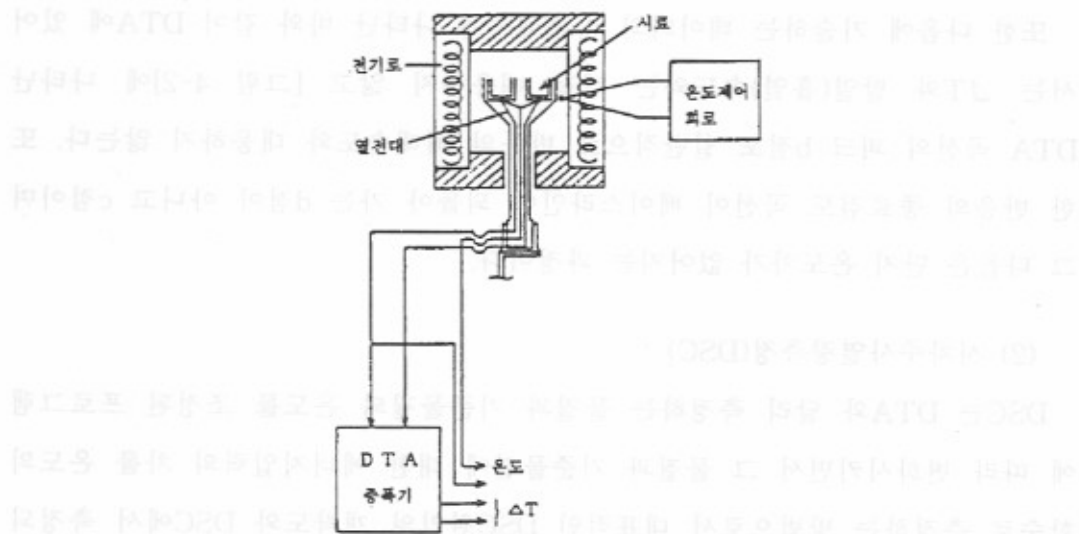
DTA-MS, TG-GC- MS, TG-MS-FTIR 등 고가의 열분석장치가 사용되고 있다.

#### 가. 시차열분석(DTA) 및 시차주사열량측정(DSC)

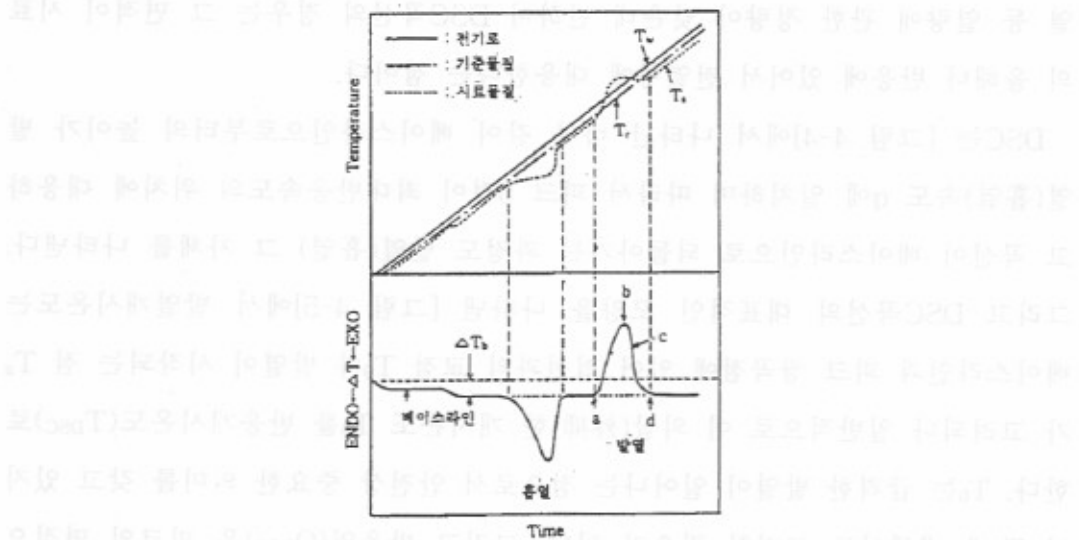
##### (1) 시차열분석(DTA)

DTA는 DSC와 실험방법이나 얻어진 곡선에 있어서 서로 유사하나 원리적으로는 큰 차이가 있다. DTA는 열변화가 없는 기준물질과 측정할 물질을 같은 조건하에서 동시에 승온 또는 강온시켜 양자의 온도차  $\Delta T$ 를 측정하는 방법으로서 [그림 4-1] 및 [그림 4-2]에 대표적인 DTA 원리의 개략도와 시차열 곡선의 시간·온도 및 시간·시차열의 변화도를 각각 나타내었다.

[그림 4-2]에서 시료의 온도를  $T_s$ , 기준물질의 온도를  $T_r$ , 그리고 전기로(電氣爐)의 히터온도를  $T_w$ 라 할 때  $T_w$ 를 일정속도  $\phi$ 로 변화시키면  $T_w$ 는  $T=0$ 에 서는  $T_w=T_r$ 이지만 시간에 따라 다소의 지체를 보이다가 상승하여 조금 지나면  $\phi$ 와 같은 속도로 상승하게 되고  $T_s$ 도 처음에는  $T_w$ 와 같지만 열용량  $C_s$ 가  $C_w$ 와 다르기 때문에  $T_w$ 와 다소의 차이를 보이다가  $\phi$ 의 속도로 상승한다. 여기서  $\Delta T=T_s-T_w$ 이기 때문에 베이스라인을 형성하게 된다. 다음에 만일 시료가 용해하게 된다면 용해열이 필요하기 때문에 열을 흡수하고 한편 히터에서는 일정속도로 열이 들어오기 때문에  $T_s$ 의 온도상승은 융점에서 지연되어  $\Delta T$ 는 음의 방향으로 커지게 되고 용해가 완료되면 다시  $\Delta T$ 는 베이스라인에 가까워지게 된다. 즉 용해시  $\Delta T$ 는 흡열 피크를 형성하게 된다. 반면에 같은 원리로 시료가 결정화하는 경우는 시료는 열을 발하기 때문에 발열 피크를 형성하게 된다. 일반적으로 DTA는 시료 및 기준물질의 열의 출입을 규제하는 것이 아니기 때문에 시료의 상변화온도를 관측할 수 있지만 전이열량과 비열 용량의 정량치를 측정하는데는 어려움이 있다.



[그림 4-1] 시차열분석(DTA) 원리의 개략도



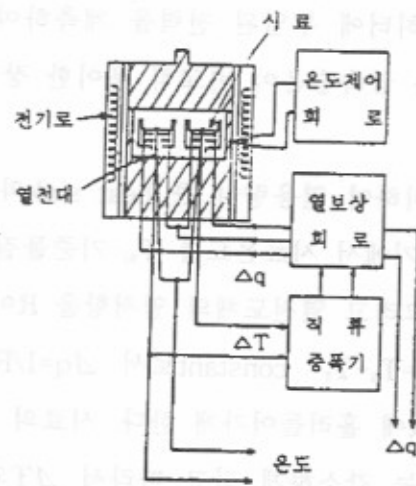
[그림 4-2] 시차열곡선의 시간·온도 및 시간·시차열의 변화도

또한 다음에 기술하는 데이터의 이론해석에 나타난 바와 같이 DTA에 있어서는  $\Delta T$ 와 발열(흡열)속도와는 직접 대응하지 않고 [그림 4-2]에 나타난 DTA 곡선의 피크 b점도 일반적으로 반응의 최대속도와 대응하지 않는다. 또한 반응의 종료점도 곡선이 베이스라인에 되돌아 가는 d점이 아니고 c점이며 그 다음은 단지 온도차가 없어지는 과정이다.

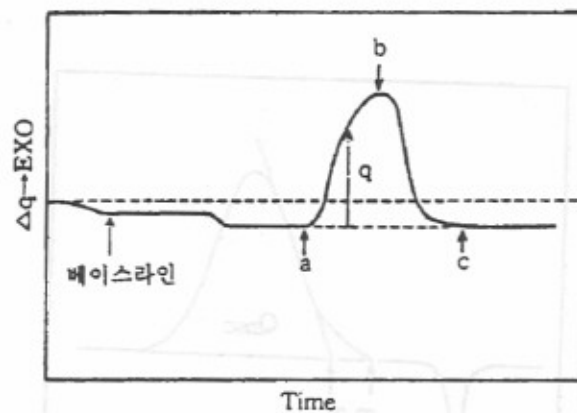
## (2) 시차주사열량측정(DSC)

DSC는 DTA와 달리 측정하는 물질과 기준물질의 온도를 조정된 프로그램에 따라 변화시키면서 그 물질과 기준물질에 대한 에너지입력의 차를 온도의 함수로 측정하는 방법으로서 대표적인 DSC원리의 개략도와 DSC에서 측정되는 곡선의 예를 [그림 4-3] 및 [그림 4-4]에 각각 나타내었다. DTA와 DSC의 큰 차이점은 일반적으로 DTA에서는 DTA곡선과 베이스라인과의 면적은 반응열 등 열량에 관한 정량이 낮은데 반하여 DSC곡선의 경우는 그 면적이 시료의 용해나 반응에 있어서 전열량에 대응한다는 점이다.

DSC는 [그림 4-4]에서 나타난 바와 같이 베이스라인으로부터의 높이가 발열(흡열)속도  $q$ 에 일치하며 따라서 피크 b점이 최대반응속도의 위치에 대응하고 곡선이 베이스라인으로 되돌아가는 과정도 발열(흡열) 그 자체를 나타낸다. 그리고 DSC곡선의 대표적인 모양을 나타낸 [그림 4-5]에서 발열개시온도는 베이스라인과 피크 쌍곡점에 있어 접선과의 교점  $T_0$ 와 발열이 시작되는 점  $T_a$ 가 고려되나 일반적으로 이 외삽(外插)한 개시온도  $T_0$ 를 반응개시온도( $T_{DSC}$ )로 한다.  $T_0$ 는 급격한 발열이 일어나는 점으로서 안전상 중요한 의미를 갖고 있지만  $T_a$ 에 대해서도 고려할 필요가 있다. 그리고 반응열( $Q_{DSC}$ )은 피크의 면적으로부터 구해진다. 이 결과로부터  $T_{DSC}$ 는 반응이 일어날 용이성,  $Q_{DSC}$ 는 반응의 크기 그리고 발열속도로부터 반응의 격렬성을 알 수 있는 것이다.



[그림 4-3] 시차주사열량측정(DSC)원리의 개략도



[그림 4-4] 시차주사열량측정(DSC)곡선의 개략도

현재 DSC에는 두가지 방식, 즉 입력보상방식과 열유속방식이 사용되고 있는 바 이를 간단히 비교하면 다음과 같다.

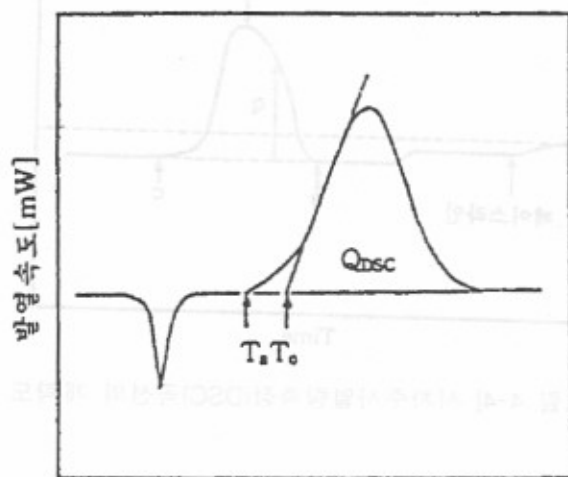
(가) 입력보상방식

입력보상방식은  $\Delta q$ , 즉  $\Delta T (= T_s - T_r)$ 에 대응하여 히터 전류를 가감해  $\Delta T$

를 0으로 되게 하고 이 히터에 투입된 전력을 계측하여 흡열 및 발열량을 구하는 방식이다. 이 방식은 급속승온이 비교적 용이한 장점이 있다.

#### (나) 열유속방식

열유속방식은 시료에 비하여 열용량이 큰 heat sink와의 열교환에 의해 시료 온도를 일정하게 하고 여기에서 시료온도를  $T_s$ , 기준물질온도를  $T_r$ , heat sink온도를  $T_b$ , 열흐름을  $\Delta q$  그리고 열전도체의 열저항을  $R$ 이라 하면 정상상태(베이스라인 상태)에서는  $\Delta T = T_s - T_r = \text{constant}$ 로서  $\Delta q = 1/R \Delta T (T_b - T_r = \text{constant})$ 에 근거하여  $\Delta q$ 가 heat sink에 흘러들어가게 한다. 시료의 전이가 시작되면  $\Delta T$ 에 비례하여  $\Delta q$ 도 증가 또는 감소하게 되고 따라서  $\Delta T$ 와  $\Delta T_s$ 를 관측함으로써 흡열 및 발열량을 구하는 방식이다. 이 방식은 베이스라인이 안정되어 있고 고 감도라는 것이 장점이다.



[그림 4-5] DSC곡선에서의 발열개시온도( $T_0$ )

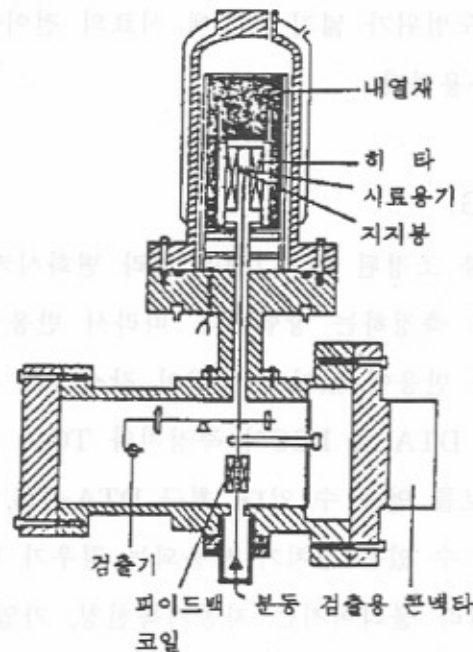
### ■ (3) 시차열분석(DTA)과 시차주사열량측정(DSC)의 차이점

DTA와 DSC의 차이점은 앞서서도 일부 언급하였으나 DSC는 열의 출입을 직접 계측하기 때문에 DTA의 주측정 대상인 전이온도의 측정과 동시에 전이열량 및 비점 등을 정밀도 높게 측정할 수 있으며 DSC는 DTA와 달리 베이스라인이 안정되어 있어 재현성이 좋은 데이터를 얻을 수 있다. 그러나 DSC는 온도범위가 저온(600℃ 정도)인데 비하여 DTA는 고온(1,500℃ 정도)까지 측정이 가능할 정도로 온도범위가 넓기 때문에 시료의 전이온도가 고온영역에 있는 것은 DTA가 더 유용하다.

#### 나. 열중량측정(TG)

TG는 물질의 온도를 조정된 프로그램에 따라 변화시키면서 그 물질의 질량 변화를 온도의 함수로 측정하는 방법이다. 따라서 반응성화합물질 등 시료를 가열할 때에 분해되는 반응에 있어서 중량이 감소하는 과정을 측정할 목적으로 사용된다. 이 경우 DTA 및 DSC의 측정치와 TG의 결과를 비교하여 검토하면 보다 정확한 정보를 얻을 수 있다. 최근 DTA-TG, DSC-TG 등 이들 데이터를 동시에 측정할 수 있는 장치가 사용되는 경우가 많다. 열중량측정은 열천칭(thermobalance)이라 불리어지는 자동기록천칭, 가열로, 온도제어부, 기록계 등으로 구성되어 있다. 자동기록천칭은 일반적으로 영위법이 이용되며 시료와 분동의 빔 기울기를 차동변압이나 광전소자 등으로 검출하여 그 출력에 따른 전류를 시료봉에 있는 피드백코일에 흐르는 빔의 기울기로 되돌린다. 이때 전압변화를 온도 또는 시간의 변수로서 기록하면 시료의 감량이 추적될 수 있다. TG의 천칭에는 여러 종류가 있는데 흔히 사용되고 있는 것은 현수형, 수직형 및 수평차동형 등으로서 각기 장단점이 있다. 또한 압력하에서의 열분석 데이터가 필요한 경우 [그림 4-6]과 같은 가열천칭이 사용되기도 한다.<sup>33)</sup>

TG에서는 이와 같은 천칭을 사용함으로써 온도상승에 의한 부유나 대류에 의한 영향이 있을 수 있으며 이에 대한 보정이 필요하다. 또한 시료로부터 발생한 가스가 시료용기 부근에서 체류하거나 또는 분위기가스의 종류가 시료로부터 발생한 가스와 같은 경우 해이평형압력의 관계로부터 분해반응 등이 억제되어 측정온도가 고온측으로 치우칠 수가 있어 주의가 필요하다.



[그림 4-6] 가압천칭의 개략도

## 다. 열분석 이론

### (1) 시차열분석(DTA) 곡선의 특성

여기서 DTA장치의 전기로벽면의 온도를  $T_w$ , 기준물질의 온도를  $T_r$ , 시료의 온도를  $T_s$ . 그리고 시료용기나 열전대를 함유한 기준물질의 열용량을  $C_r$ , 시료의 열용량을  $C_s$ 로 한다. 전기로를 일정 승온속도  $\alpha = dT_w/dt$ 로 가열하고 다음



에  $dT_w/dt = dT_r/dt = dT_s/dt = \alpha$ 가 되게 하여 계전체를 가열시키면 이 경우 표준 물질의 정속온도에 필요한 열량은 벽면으로부터의 전열계수를  $K$ 로 할 때 다음 식이 성립된다.

$$C_r \cdot \frac{dT_r}{dt} = K(T_w - T_r) \dots\dots\dots(4-1)$$

$$C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} = K(T_w - T_r) \dots\dots\dots(4-2)$$

따라서 기준부의 온도  $T_r$ 은 항상 벽면보다  $\alpha C_r/K$  만큼 온도가 낮아지게 된다. 앞의 [그림 4-2]에서  $T_w$ 와  $T_r$ 의 차이는 이 이유 때문이다. 식(4-2)와 식(4-1)로부터 식(4-3)이 구해지며  $C_r$ ,  $C_s$ 가 변화하지 않을 경우는  $\Delta T_b$ 가 베이스라인 밖으로 드러나게 된다.  $C_s$ 가 변화하면 베이스라인도 기준의 위치에서 벗어나게 된다.

$$T_s - T_r = \frac{C_r - C_s}{K} \cdot \alpha = \Delta T_b \dots\dots\dots(4-3)$$

다음에 시료가 발열이나 흡열을 일으키면 그 속도,  $dQ/dt$ 와 전기로로부터의 열유입속도에 수반하여 시료의 온도가 상승하게 된다. 그리고 식(4-1)과 식(4-4)의 차이  $\Delta T = T_s - T_r$ 로부터 식(4-4)와 식(4-5)가 얻어진다.

$$C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} = \frac{dQ}{dt} + K(T_w - T_s) \dots\dots\dots(4-4)$$

$$\begin{aligned} C_s \cdot \frac{d\Delta T}{dt} &= \frac{dQ}{dt} - K \left[ \Delta T - \frac{(C_r - C_s) \cdot \frac{dT_r}{dt}}{K} \right] \\ &= \frac{dQ}{dt} - K(\Delta T - \Delta T_b) \dots\dots\dots(4-5) \end{aligned}$$

양변을 [그림 4-2]의 DTA 곡선에서 변화의 시작점  $a$ 와 끝나는 점  $d$ 사이를 시간에 대하여 적분하면

$$Q_0 = K \int_a^t (\Delta T - \Delta T_b) dt \dots\dots\dots(4-6)$$

식(4-5)의 좌변은 0으로 된다. 전발열량  $Q_0$ 는 식(4-6)과 같이 된다.

전발열량은 베이스라인에서 둘러싸인 면적에 비례하게 된다. 그러나 이것이 성립되기 위해서는 전열계수  $K$ 가 일정하게 될 필요가 있으며  $K$ 가 시료의 양이나 종류 등으로 변화하거나 또는 열의 방사 등으로 대량으로 유출될 경우에는  $K$ 가 일정하게 되지 않는 경우가 많다. 따라서 곡선으로부터 열량을 구하는 것은 곤란하게 된다. 또한 식(4-6)에서  $\Delta T$ 와  $dQ/dt$ 는 직접 대응하지 않고 앞의 [그림 4-2]의 피크 b점이 최대반응속도를 나타내지 않는다. 또한 발열이 종료하는 점도 점 d가 아니고  $d\Delta T/dt = -K(\Delta T - \Delta T_b)/C_s$ 의 식을 만족하는 점 c가 된다. 그 다음은 기준측과 시료측의 온도차가 해소되는 과정이다.

## (2) TG 등의 속도론적 해석

활성화에너지( $E_a$ )나 빈도인자( $A$ )와 같은 분해반응 등의 반응속도에 관한 인자는 앞에서도 언급한 바와 같이 반응성물질 등의 단열하에서의 분해에 있어서 최대반응속도에 도달하기까지의 시간이나 열의 출입이 고려된 때에 급격한 자기발열이 일어나는 한계온도를 추정할 때에 필요한 것이다. 이러한 인자는 DTA나 TG와 같은 승온법에 의해서도 계산될 수 있지만 일반적으로 정온법에 의해서 구하는 것이 바람직하다. 일정온도로 유지되기까지 시료의 분해나 산화 등이 일어나 측정이 불가능한 경우에 한해서 승온법을 적용하는 것이 타당하다. 통상 승온법에 의해 해석을 행할 경우는 반응이 단일의 소과정으로 일어난다고 가정하는 것이 보통이다. 이 경우 화학반응속도는 일반적으로 다음과 같은 온도계수인 반응속도정수  $k$ 와 반응열(중량감소열)의 관계로 되어 온도에 의하지 않는 계수  $f(x)$ 의 적으로 된다.

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \dots\dots\dots(4-7)$$

$f(x)$ 는 반응이  $n$ 차이면  $f(x)=(1-x)^n$ 으로 된다. 또한 반응생성물이 반응속도에 영향을 미치는 자촉매반응의 경우는  $f(x)=x(1-x)$ 로 된다. 여기서  $x=1-W/W_0$ 로 나타낼 수 있으며 이 경우  $W_0$ 는 반응물질의 초기증량이며  $W$ 는 어느 시간에서의 증량이다. 지금 승온속도를  $\alpha(=dT/dt)$ 로 하고 식(4-7)을 적분하면 이 된다. 한편 아레니우스의 속도식은 다음 (4-9)식과 같다.

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{1}{\alpha} \int_{T_0}^T k dT \dots\dots\dots(4-8)$$

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \dots\dots\dots(4-9)$$

여기서  $A$  : 빈도인자,  $E$  : 활성화에너지,  $k$  : 기체정수( $1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ ),  $T$  : 절대온도이다. 식(4-9)를 식(4-7)에 대입하면

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot \frac{dx}{dT} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \cdot f(x) \dots\dots\dots(4-10)$$

식(4-10)을 적분하면

$$F(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\alpha} \int_{T_0}^T \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] dT \dots\dots\dots(4-11)$$

$$= \frac{AE}{\alpha R} \left[ -\frac{e^y}{y} + \int_{-\infty}^y \frac{e^y}{y} dy \right] \dots\dots\dots(4-12)$$

$$= \frac{AE}{\alpha R} p(y) \dots\dots\dots(4-13)$$

여기서  $y=-E/RT$ 이고, 특히  $T=0$ 로부터  $T=T_0$ 까지의 승온시 반응에 의한 증량변화는 무시되는 것으로 한다. 또한  $p(y)$ 는  $P$  관수로서 여러 근사식이 보고되어 있다.<sup>33)</sup> Doyle<sup>34)</sup>에 의하면  $-20 \geq y \geq -60$  범위내에서는 다음 근사식이 성립된다.

$$\log p[-\frac{E}{RT}] \cong -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(4-14)$$

또한  $f(x)$ 를  $(1-x)^n$ 로 나타내면 식(4-7)은

$$\frac{dx}{dt} = a \cdot \frac{dx}{dT} = A \exp[-\frac{E}{RT}](1-x)^n \dots\dots\dots(4-15)$$

로 된다. 식(4-15)를 식(4-14)를 이용하여 적분하면 다음과 같이 된다.

$$-\frac{(1-x)^{1-n}-1}{1-n} \cdot \frac{AE}{aR} \cdot p[-\frac{E}{RT}], n \neq 1 \text{의 경우} \dots\dots\dots(4-16)$$

$$-\ln(1-x) = \frac{AE}{aR} \cdot p[-\frac{E}{RT}], n = 1 \text{의 경우} \dots\dots\dots(4-17)$$

식(4-16) 및 식(4-17)을 보면 알 수 있는 바와 같이 각기 좌변은 승온속도  $a$ 에 의존되지 않는다. 따라서 일정 반응을  $x$ 를 나타낸 점에 있어서 좌변은 정수로 된다. 이러한 것으로부터 승온속도가 다른 몇 개의 반응에 있어서  $x$ 가 동일값에 달한 때에 승온속도  $a_i$ 와 온도  $T_i(i=1, 2, 3, \dots\dots\dots)$ 와의 사이에는 다음 관계가 성립한다.

$$\frac{AE}{a_1R} p[-\frac{E}{RT_1}] = \frac{AE}{a_2R} p[-\frac{E}{RT_2}] = \frac{AE}{a_3R} p[-\frac{E}{RT_3}] = \dots\dots\dots(4-18)$$

상기 식에 대수를 취하여 Doyle의 근사식을 대입하면

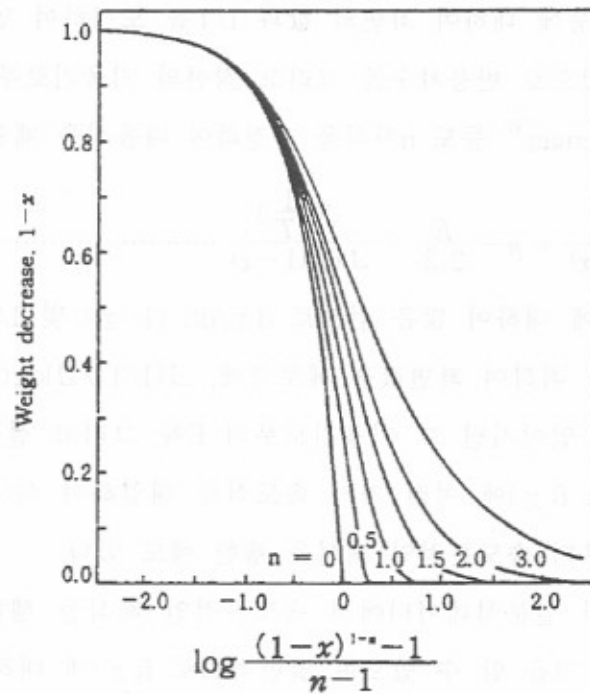
$$-\log a_1 - 0.4567 \frac{E}{RT_1} = -\log a_2 - 0.4567 \frac{E}{RT_2} = \dots\dots\dots(4-19)$$

이 성립된다. 결국 중량감소 등의 측정치가 일정하게 달한 각 점에 있어서 승온속도의 대수를 절대온도의 역수에 대하여 도시하면 그 구배가  $-0.4567 \cdot E/R$ 로 되며 활성화에너지  $E_a$ 가 구해진다.

여러 방식에 의해 활성화에너지  $E_a$ 를 구하고 식(4-16)의 대수를 취함으로써 중량변화의 이론곡선을 그리는 것이 가능하다. 즉 식(4-16)으로부터

$$\log \frac{(1-x)^{1-n}-1}{n-1} = \log A + \log \left[ \frac{E}{\alpha R} \cdot p(y) \right] \dots\dots\dots(4-20)$$

가 된다. 다음 [그림 4-7]은 식(4-20)의 좌변을 가로축에  $(1-x)$ 를 세로축으로 하여 여러  $n$ 값에 대하여 계산기에 의해 도시하였을 때  $n$ 차 분해반응의 이론곡선이다.



[그림 4-7]  $n$ 차 분해반응의 이론곡선

기타 해석법으로서는 식(4-11)의 양변에 대수를 취하는 경우로 이 때는

$$\ln \left[ \frac{1}{f(x)} \cdot \frac{dx}{dT} \right] = \ln \left( \frac{A}{\alpha} \right) - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots(4-21)$$

이 된다. Coats 등<sup>35)</sup>은  $f(x)=(1-x)^n$ 로 가정하여 다음 관계식을 도입하였다.

$$\left. \begin{array}{l} \log \left[ \frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] \\ (n \neq 1) \\ \log \left[ \ln \frac{(1-x)}{T^2} \right] \\ (n=1) \end{array} \right\} \cong \log \frac{AR}{\alpha E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.3RT} \dots\dots\dots(4-22)$$

따라서  $n=0, 1, 2$  등에 대하여 좌변의 값과  $1/T$ 을 도시하여 만약 직선관계가 얻어지면, 그때의  $n$ 값으로 반응차수를 그리고 직선의 기울기로부터  $E$ 가 구해질 수가 있다. 또한 Freeman<sup>36)</sup> 등도  $n$ 차식을 가정하여 다음식을 제안하고 있다.

$$\frac{\Delta \log \frac{dx}{dt}}{\Delta \log(1-x)} = n - \frac{E}{2.3} \cdot \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-x)} \dots\dots\dots(4-23)$$

즉 1개의 TG곡선에 대하여 많은 점으로  $dx/dt$ ,  $(1-x)$  및  $1/T$ 을 읽고 이것의 두조 사이에 차를 취하여 좌변값을 세로축에,  $\Delta(1/T)/\Delta \log(1-x)$ 를 가로축에 도시하여 직선이 얻어지면 그 기울기로부터  $E$ 를 그리고 절편으로부터  $n$ 이 구해진다. 그 밖에도  $f(x)$ 에 여러 가지 속도식을 대입하여 식(4-21)의 좌변값과  $1/T$ 과의 관계로부터 속도론적인 해석을 행한 예도 있다.

이상의 결과로부터 열분석데이터에서 속도론적인 해석을 행하는 데는 여러 가지 방법이 있다는 것을 알 수 있으며 일반적으로  $f(x)$ 에 대하여 1차 또는 2차 등을 가정하여  $E$ 나  $A$ 를 구하면 잘못된 데이터가 나오는 경우가 있다.

승온법에 있어서는 승온속도를 달리한 실험을 행할 필요가 있다. 일반적으로 승온속도가 크게 되면 DTA나 DSC의 발열곡선이 고온측에 나타나며, 만약 그 반응에 있어서 식(4-7)이 성립할 경우, 즉 분해 등의 반응에 있어 단지 1개의 소과정으로 반응이 진행한다고 생각할 경우 곡선은 승온속도에 비례하여 고온측으로 대체로 평행이동한다. 따라서 평행이동하게 되거나 또는 승온속도의 대수  $\ln \alpha$ 와 일정 반응율에 달하는 때의 온도  $1/T$ 과의 관계가 직선으로 되거나

각 반응물에서 이 직선의 기울기가 다를 경우는 식(4-7)이 성립하지 않고 속도론적인 해석은 가능하지 않다.

ASTM에서 제안된 DTA 또는 DSC로부터 반응성물질의 분해시 반응속도정수를 구하는 표준시험법에 있어서도 이 점에 제약이 있다. 반응이 1개의 소과정이지 아니고 병렬반응이나 수차반응이 야기될 경우에는 적용되지 않는다. 또한 이 ASTM법은 반응성물질의 분해가 n차 반응이 된다고 가정하고 자촉매작용이 있는 경우에는 이 방법이 적용될 수 없다. 이 ASTM법에 의하면 시료량은 5mg이하이고 또한 정속승온속도는 1~20°C/min로서 이 범위에 있어서 승온속도를 수회 변경하여 측정을 행함으로서 다음 식을 사용하여 E를 구하도록 되어 있다.

$$E \cong 2.19R[d \log a / d(1/T)] \dots\dots\dots (4-24)$$

이 식은 식(4-19)와 같게 된다. 또한 이 E는 근사적인 것으로 보다 정확한 E를 구하는 방법이 ASTM에 규정되어 있다. 또한  $\ln(a/T_m^2)$ 을  $1/T_m$ 에 대응하여 도시하는 방법도 제안되고 있는 바 다음 식을 사용하여 활성화에너지를 계산하는 것도 가능하다. 여기서  $T_m$ 은 피크온도이다. 그러나 이 방법도 DSC와 같이 반응속도에 비례하는 양을 직접 기록하는 경우만이 적용된다.

$$E = \frac{R d \ln(a/T_m^2)}{d(1/T_m)} \dots\dots\dots (4-25)$$

빈도인자를 구하는 방법은 여러 가지가 있으며 ASTM법에서는 다음 식이 제안되고 있다. 그러나 이 식은 반응이 1차식에 따라 진행되는 경우에 만이 적용될 수 있다는 것에 유의하여야 한다.

$$A = \frac{a E \exp[-\frac{E}{R T_m}] }{R T_m^2} \dots\dots\dots (4-26)$$

DSC의 경우는 베이스라인으로부터 거리가 단위시간 당 반응량에 비례함으

로 여기서 DSC곡선의 전면적을 Q, 베이스라인으로부터의 높이를 q로 하면

$$\frac{dx}{dt} = \frac{q}{Q} = kf(x) = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] f(x) \dots\dots\dots (4-27)$$

이 된다. 식(4-27)의  $f(x)$ 는 같은 물질의 경우는 동일한 값을 갖게 됨으로  $\alpha$ 를 여러 가지로 변화시켜  $x$ (예를 들면 피크값)가 일정한 때의  $\ln(dx/dt)$ , 즉  $\ln(q/Q)$ 와  $1/T$ 을 도시하면 그 직선의 기울기가  $(-E/R)$ 로 되어 활성화에너지가 구해진다.

#### 4. 단열측정

앞에서도 기술한 바와 같이 발열반응이 수반되는 화학공정이나 반응성화학물질의 저장 등에 있어서의 위험성은 반응이나 분해에 의한 열의 발생속도와 냉각이나 방열에 의한 열의 제거속도의 불균형으로 야기된다. 따라서 열의 제거가 전혀 이루어지지 않는 단열상태의 경우는 발열에 의한 폭주반응이나 열폭발의 위험성이 증가하게 된다.

지금까지 기술한 열분석은 비단열상태에서의 시험법으로서 이를 단열하에서 행하면 분해온도 등 분해특성에 상당히 큰 차가 야기될 것으로 예상된다. 실제 화학플랜트에 있어서 교반장치가 정지된 경우나 화학물질을 저장하는 경우는 대개가 단열상태에 있는 것으로 고려되어야 하는 바 비단열하에서의 데이터 외에 단열하에서의 데이터도 필요할 것이다. 예를 들면 화학물질의 분해나 반응에 있어서 분해열이나 반응열 외에 단열상태에서의 온도상승, 발열속도, 발생압력, 압력발생속도, 최대반응속도에 도달하기 까지의 시간 등이 측정될 수 있으면 안전상의 한계조건이 예측될 수 있어 화학설비의 구조, 운전조건, 취급량 등을 결정하는데 큰 도움이 될 수 있을 것이다.

단열상태에서의 반응을 측정하는 방법은 원리적으로는 시료의 온도상승과

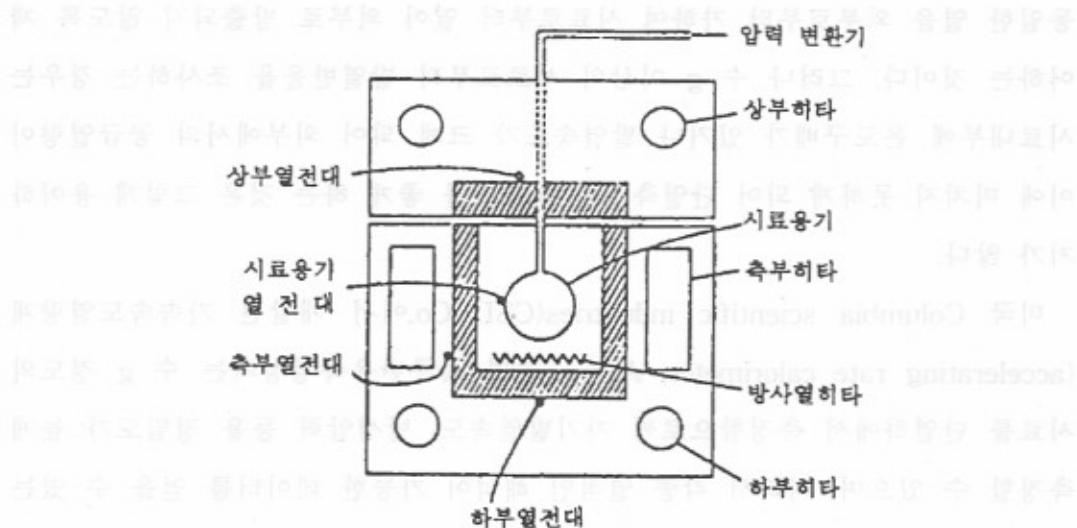


동일한 열을 외부로부터 가하여 시료로부터 열이 외부로 방출되지 않도록 제어하는 것이다. 그러나 수 g 이상의 시료로부터 발열반응을 조사하는 경우는 시료내부에 온도구배가 있거나 발열속도가 크게 되어 외부에서의 공급열량이 이에 미치지 못하게 되어 단열측정의 정밀도를 좋게 하는 것은 그렇게 용이하지 않다.

미국 Columbia scientific industries(CSI) Co.에서 개발된 가속속도열량계(accelerating rate calorimeter, ARC), 일명 폭주반응측정장치는 수 g 정도의 시료를 단열하에서 측정함으로써 자기발열속도, 발생압력 등을 정밀도가 높게 측정할 수 있으며, 따라서 각종 열적인 해석이 가능한 데이터를 얻을 수 있는 장치이다.

#### 가. 가속속도열량측정(ARC)

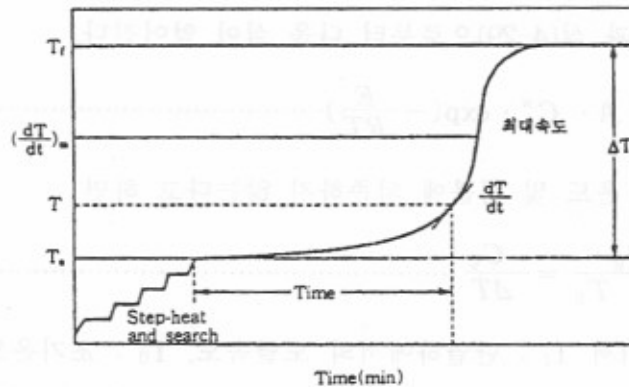
ARC의 주요한 구성은 단열을 유지하기 위한 온도제어부와 [그림 4-8]에 나타난 것과 같은 시료를 수납하는 자켓부(외경 28cm, 높이 29cm)로 구성되어 있으며 자켓의 중심에 내용적 약 9ml의 구형 시료용기를 설치하도록 되어 있다. 시료로부터의 발열은 시료용기 표면에 부착되어 있는 열전대(nicrosil-nisil)에 의해 검출되고 그 온도상승에 일치하는 열이 자켓내의 히터에 의해 시료를 가열하는 한편 자켓내의 온도구배를 가능한 작게 함으로써 계전체가 단열상태를 유지하도록 제어한다. 단열하에서의 실험에서는 일반적으로 반응이 시작되기까지 상당히 긴 시간이 소요되는 경우가 많지만 ARC에서는 시료용기의 하부에 설치되어 있는 방사열히터에 의해 미리 정해진 초기설정온도까지 단열적으로 가열하고 그 다음에 일정한 대기시간(wait time)과 발열유무를 조사하는 탐색과정(search)을 거치게 되어 있다([그림 4-9] 참조).



[그림 4-8] 가속속도열량계(ARC)의 계략도

이 탐색기간 중에 일정 자기발열속도 이상의 온도상승이 검출되지 않을 때는 방사열히터에 의해 시료온도를 일정온도로 상승시켜 동일한 방법으로 단열하에서의 조작을 자동적으로 반복한다. 일정 발열속도를 초월하는 발열현상( $T_0$ )이 확인되면 시료용기의 온도와 자켓의 온도차를  $0.05^{\circ}\text{C}$  이내로 제어하여 계전체의 온도를 단열적으로 상승하게 한다. 이와 같이 시료의 반응열이 축적되게 되면 시료용기의 온도가 지수적으로 상승하게 되어 최대반응속도,  $(dT/dt)_m$ 를 거쳐 단열적인 최대온도( $T_m$ )에 달하게 된다. 이러한 열적데이터는 계산기내에 입력되는 한편 시료용기내의 발생압력도 압력변환기에 의해 측정되어 진다.

사용되는 시료용기는 내용적 9ml의 구형용기로서 titanium 또는 hastelloy-c 용기로서 내압은 각각  $\sim 240\text{kg}/\text{cm}^2$  및  $\sim 450\text{kg}/\text{cm}^2$ 이다. 특히 용기중량의 영향을 조사하기 위하여 실제무게 75g의 내압력이 큰 hastelloy-c용기 ( $2,450\text{kg}/\text{cm}^2$ )를 사용하는 경우도 있다. ARC는 시료로부터 발열을 검출하는 감도가  $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$



[그림 4-9] ARC의 단열하에서의 가열-대기-탐색 과정도

이상으로서 아주 고감도성의 장치이다. 즉 1분간  $0.02^{\circ}\text{C}$  이상의 온도상승이 있는 발열현상이 있으면 계산기가 이를 인식하고 이에 따라 전력이 자켓에 주어 짐으로써 단열상태를 유지한다. 이 검출감도는 DTA나 DSC의 감도  $0.2\sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 와 비교하여 보면 상당히 높은 것임을 알 수 있다.

#### 나. 단열측정 이론

##### (1) 단열계에 있어서 자기발열속도

완전한 단열계에 있는 배치시스템에 있어서 내부에서 발생한 열은 전부 시료의 온도 상승에 기여함으로 다음식이 성립된다.

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} + Q \frac{dC}{dt} = 0 \dots\dots\dots (4-28)$$

여기서  $C_p$  : 열용량,  $T$  : 절대온도,  $t$  : 시간,  $Q$  : 반응열,  $C$  : 시료의 농도 또는 중량이다.

또한 반응속도가 다음 아레니우스식에 따른다고 하면

$$\frac{dC}{dt} = -A C^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (4-29)$$

가 되며 식(4-28)과 식(4-29)으로부터 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C_p} \cdot A \cdot C^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (4-30)$$

여기서  $C_p/Q$ 가 온도 및 성분에 의존하지 않는다고 하면

$$\frac{C_p}{Q} = \frac{C_0}{T_f - T_0} = \frac{C_0}{\Delta T} \dots\dots\dots (4-31)$$

이 성립된다. 여기서  $T_f$  : 단열하에서의 도달속도,  $T_0$  : 초기온도,  $C_0$  : 초기농도 또는 초기중량이다. 한편 반응하고 있는 물질의 량이 온도에 관하여 다음과 같이 1차 관계에 있다고 가정하면, 즉 온도가

$$C = \frac{T_f - T}{\Delta T} C_0 \dots\dots\dots (4-32)$$

단열온도상승분의 1/3이나 1/2에 달한 때에 시료도 1/3 또는 1/2만큼 감소한다고 가정하면 식(4-31) 및 (4-32)로부터 식(4-30)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dT}{dt} = A \left( \frac{T_f - T}{\Delta T} \right)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (4-33)$$

여기서 분해율 또는 반응율  $\chi$ 로서 식(4-33)을 나타내면

$$\frac{dT}{dt} = A \cdot (1 - \chi)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots\dots (4-34)$$

이 된다.

한편 반응계가 비단열상태에 있는 경우는 다음 식이 성립한다.

$$C_p \cdot \frac{dT}{dt} = Q \cdot A \cdot C^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - hA(T - T_a) \dots\dots\dots (4-34')$$

여기서  $h$  : 총괄전열계수,  $A$  : 전열면수,  $T_a$  : 외기온도이다. 식(4-34)은 간단히 해석될 수 없으며 수치적분에 의해 구하는 경우가 많다.

(2) 단열계에 있어 최대반응속도에 달하기까지의 시간

앞에서 기술한 바와 같이 최대반응속도에 달하기까지의 시간  $\theta_m$ 은 시료가

최대반응속도에 달하는 시간  $t_m$ 과 어느 점에서 발열하고 있는 시간  $t$ 의 차가 됨으로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta_m = t_m - t = \int_t^{t_m} dt \quad \dots\dots\dots(4-35)$$

식(4-32)로부터 식(4-35)는

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{A \left( \frac{T_f - F}{\Delta T} \right)^n \cdot \Delta T \cdot C_0^{n-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad \dots\dots\dots(4-36)$$

으로 된다. 여기서  $T_m$ 은 최대반응속도에 있어서 온도이다. 이 식은 수직적분으로 계산하는 것이 가능하며, 어느 조건이 가정되면 식(4-36)은 해석될 수 있다. 즉, 아레니우스형의 반응속도정수는

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(4-37)$$

이며 빈도인자  $A$ 를 온도관수로 보아  $A = \beta T^2$ 로 치환하면

$$k = \beta T^2 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(4-38)$$

가 된다. 식(4-37)과 식(4-38)은 거의 차가 없다. 예를 들면  $100^\circ\text{C}$ 와  $120^\circ\text{C}$ 에 있어서 반응속도의 실험을 행하여  $120^\circ\text{C}$ 에서의 반응속도가  $100^\circ\text{C}$ 에서의 반응속도보다 10배가 된다고 하면 아레니우스식은

$$10 = \exp\left[\frac{E}{R} \left( \frac{1}{373.15} - \frac{1}{393.15} \right) \right]$$

가 된다. 이 식으로부터  $E$ 와  $A$ 를 구하면

$$E = 33.6 \text{ kcal/mol} \quad A = 4.5 \times 10^{19}$$

한편 식(4-38)을 사용하면

$$10 = \left( \frac{393.15}{373.15} \right)^2 \cdot \exp\left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{373.15} - \frac{1}{393.15} \right) \right]$$

로부터 E와 A는 다음과 같이 되며, (4-37)식으로부터 구한 활성화에너지 값과 비교하여 수% 정도의 오차가 인정된다.

$$E = 33.2 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 4.2 \times 10^{13}$$

식(4-36)에서  $n=1$ 의 경우를 고려하면

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{A(T_f - T) \cdot \exp(-\frac{E}{RT})} \dots\dots\dots (4-39)$$

로 되고 식(4-38)을 이용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta_m = \int_T^{T_m} \frac{dT}{(\beta_1 T_f - \beta_2) T^2 \cdot \exp(-\frac{E}{RT})} \dots\dots\dots (4-40)$$

식(4-40)을 적분하면

$$\begin{aligned} \theta_m &= \frac{-1}{\beta_1 T_f - \beta_2} \left[ \frac{R}{E} \exp(-\frac{E}{RT}) \right] \Big|_T^{T_m} \\ &= \frac{R}{E} \cdot \frac{\exp(-\frac{E}{RT_m})}{\beta_1 T_f - \beta_2} - \frac{R}{E} \cdot \frac{\exp(-\frac{E}{RT})}{\beta_1 T_f - \beta_2} \dots\dots\dots (4-41) \end{aligned}$$

$$\frac{dT}{dt} = A(T_f - T) \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) = (\beta_1 T_f - \beta_2) T^2 \cdot \exp(-\frac{E}{RT})$$

를  $m_T$ 로 놓으면 (4-41)식은

$$\theta_m = \frac{R T^2}{E m_T} - \frac{R T_m^2}{E m_m} \dots\dots\dots (4-42)$$

여기서  $m_m$ 은 최대반응속도이다. 식(4-42)의 우변 제2항은 제1항보다 작아서 이를 무시하면 식(4-42)은 다음과 같다.

$$\theta_m \cong \frac{R T^2}{E m_T} \dots\dots\dots (4-43)$$

식(4-43)은 어느 단열온도  $T$ 에 있어 발열하고 있는 물질이 어느 정도의 시간에서 최대반응속도에 달하는 지를 나타내는 식이다. 즉, 단열상태에서 반응하고 있는 물질의 활성화에너지와 그 온도에 있어서 발열속도가 구해지면  $\theta_m$ 을 계산하는 것이 가능하다. 뿐만 아니라 식(4-43)은  $n$ 차 반응의 경우에도 같은 방법으로 구하는 것이 가능하다.

또한  $m_{0,s} = \phi_m \cdot m_0$ 이면 식(4-43)은

$$\theta_{m,s} \cong \frac{R T^2}{E m_{T,s}} = \frac{R T^2}{\phi E m_T} = \frac{\theta_m}{\phi} \dots\dots\dots (4-44)$$

가 된다. 여기서  $\theta_{m,s}$ 는 시료만의 경우 열보정계수이며 시료만의 경우 실측된  $\theta_m$ 보다  $1/\phi$ 만큼 작다. 즉 보다 짧은 시간에 최대반응속도에 달하게 된다.

앞에서 검토한 바와 같이 반응성물질의 열안정성을 조사하는 방법에는 이론 계산 외에 각종 시험방법이 있지만 이 연구에서는 열분석과 단열측정에 의한 각종 반응성물질의 열안정성에 관해서 검토하였다. 열분석에 의한 비단열상태에서의 시험과 ARC와 같은 단열상태에서의 실험에서는 일반적으로 분해온도 등 열안정성에 관한 데이터에 차가 인정된다. 즉, 단열시험방법이 안전상 보다 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 또한 ARC에서는 발열하는 압력이나 그 측정도 가능하다. 따라서 실제현장에 있어서는 단열측정이 보다 더 필요하다고 생각된다.

그러나 일반적으로 열분석데이터를 열안정성데이터로서 사용하는 경우가 많다. 그러나 열분석데이터가 비단열상태에서의 측정치인 것에 유의하여 반응성 물질 등을 실제 취급시에는 단열측정에 의한 안전성조사를 병행하는 것이 바람직하다고 생각된다. 뿐만아니라 반응성물질의 반응, 증류, 건조, 저장 등의 공정에 있어서 위험성을 평가하기 위해서는 열안정성만이 아니고 앞에서 기술한 각종 시험방법을 병행하여 평가하여야 한다.

## 제5장 아조계발포제 ADCA 열안정성평가

### 1. 개 요

발포제는 넓은 의미로 폴리머(polymer) 물질에 사용되어 폼(form) 구조를 생산하는 유기 혹은 무기물로 나타낸다. 그런 다음, 플라스틱 물질을 팽창시켜 폼(form) 구조를 준다. 이 분해과정은 일반적으로 발열반응이고 비가역적이며, 특별히 좁은 온도범위에서 일어난다.

이상적인(ideal) 화학발포제는 1955년 Reed<sup>8)</sup>에 의해 상세하게 기술되었다. 이 요건은 오늘날 아직도 타당하다. 팽창하는데 대한 발포제의 선택에서 주로 기준으로 삼는 것은 그것의 분해온도였다. 발생되는 기체는 제한된 온도범위에서 방출되어야만 하는데, 너무 많지 않아야 하고 또한 플라스틱의 가공온도에 따라야 한다. 발포제는 폭발물의 경우처럼 너무 자발적으로 분해되어서도 안되고, 발열반응에 의해서 발생하는 열에 의해서 열축적과 연소가 일어날 수 있어야 한다. 생성된 기체는, 가능하다면 질소기체이고 폭발성물질이 섞여있지 않은 것이 좋다. 발포제뿐만 아니라 발포제의 분해생성물들은 어떤 건강위험, 바꾸어 말하면 열 안전성, 플라스틱의 기계적인 세기나 혹은 부식효과 같은 효과를 나타낸다. 분해 잔류물은 플라스틱과 혼합이 가능하기도 하고 유출이나 탈색의 원인이 되기도 한다.

화학발포제는 보통 입자크기가 작은 분말의 형태이나 때때로 액체일 때도 있다. 물질속에서 발포제의 균일한 분산은 결과적으로 폼(form)에 의해 팽창되는 플라스틱의 질에 결정적인 영향을 주므로 특별한 주의가 이 단계에서 있어

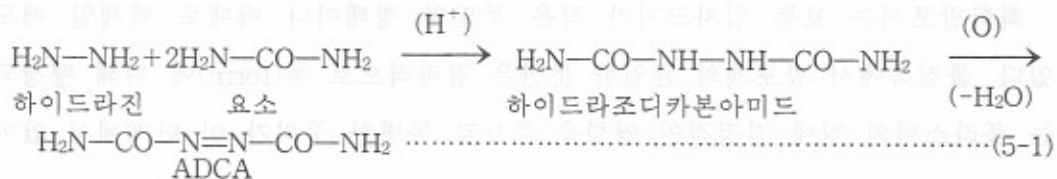


야 한다. PVC 플라스틱의 팽창에 있어서 발포제는 일반적으로 미리 분산된 페이스트(발포제 batch)의 형태로 가한다. 순수한 물질이 분말형태로 가해지는 것보다 페이스트 형태로 저어가면서 플라스틱에 가해지는 것이 더 분산이 잘 되고 확실히 빠르다. 발포제는 여러 방법으로 가해지는데, 가장 간단한 것은 진행되는 granule의 표면에 가하는 것이다<sup>37)</sup>. 즉 이것은 특별한 덤블링 혼합기 혹은 비슷한 설비에서 행해지는 것이다<sup>38~40)</sup>.

산업에서 화학발포제로 쓰이는 것은, 하이드라진 화합물유도체, 세미카바지드, 테트라졸과 벤조옥사진이다. 아조디카본아미드(azodicarbonamide, ADCA)와 이들을 변형한 cellular 플라스틱 계열이 모든 화학발포제의 약 95%를 차지하고 나머지 5% 중, 약 2%가 sulfohydrazide, 고온 발포제로 알려진 것이고 기타 1%이다. 발포제 총 소비량의 약 85%가 PVC에 쓰이고, 나머지 15%가 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리스티렌(polystyrene, PS), ABS, 변형된 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide, noryl), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아미드(polyamide) 그리고 열가소성 폴리에스터(thermoplastic polyester)이다.

#### 가. 아조디카본아미드(azodicarbonamide, ADCA)

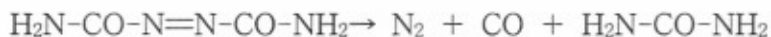
ADCA는 두단계 반응으로 제조되는데 첫 번째 단계(1)에서 하이드라조디카본아미드(hydrazodicarbonamide)는 하이드라진과 요소로부터 생성된다. 두 번째 단계(2)에서 이 하이드라조디카본아미드는 산화되어 ADCA로 바뀐다. ADCA 합성에 대한 화학반응식은 다음과 같다.



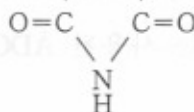
이때 사용하는 산화제는 염소( $\text{Cl}_2$ ), 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )와 질산( $\text{HNO}_3$ )이다. 입자크기에 의존하는 ADCA는 오렌지색에서 옅은 노란색이며  $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 갖는 결정성 분말상태이고 공기 중  $205\sim 215^\circ\text{C}$ 에서 분해한다. 이때 발생하는 기체의 양은 약  $220\text{ml}/\text{g}$ 으로 모든 상업적인 발포제 중에서 가장 경제적이다. ADCA는 대부분의 유기용매에는 녹지 않는다. 실온에서 디메틸설폭사이드(DMSO)에 대한 용해도는 약  $5\text{g}/100\text{g}$ 이고, 디메틸포름아미드(DMF)에 대한 용해도는 이보다 조금 낮다. ADCA는 불꽃(open flame)과 접촉시 자연발화하지 않으며 다른 물질을 연소시키지 않는다.

#### (1) 열분해

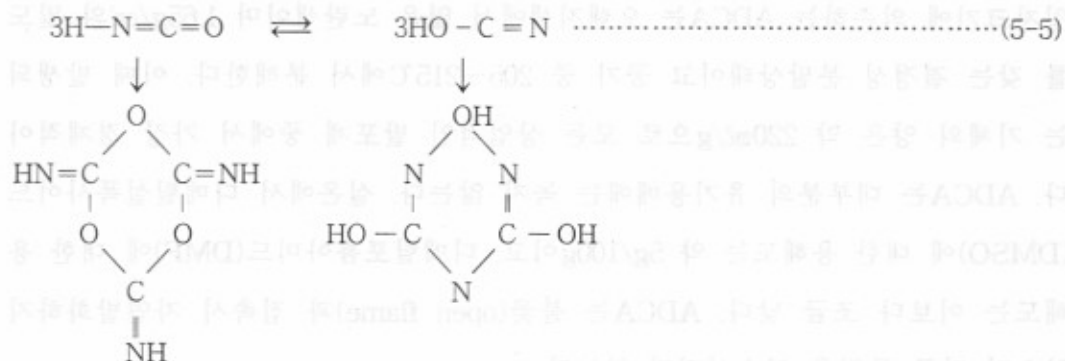
ADCA의 분해<sup>12)</sup>는 플라스틱 구조식과 온도에 따라 두 반응 메카니즘<sup>8),20)</sup> 중의 하나를 따른다.



이소시아산



식(5-3)에 의해서 생성된 이소시아산(HNCO)은 다음과 같은 형태로 존재한다



공기 중에서 건조한 ADCA의 열분해는 다음과 같은 비의 분해생성물이 얻어진다<sup>41,42</sup>.

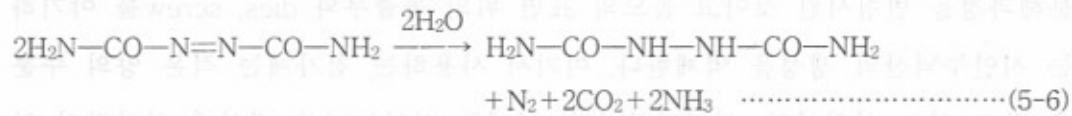
기체상태 생성물 : 32% (무계)  
 고체 잔류물 : 41% ( " )  
 승 화 : 27% ( " )

기체상태생성물 ———— 질소(N<sub>2</sub>) : 65% (부피)  
 ———— 일산화탄소(CO) : 32% ( " )  
 ———— 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) : 3% ( " )

고체 잔류물과 승화물은 주로 유라졸(urazole, 39%), 시안누릭산(cyanuric acid, 26%), 하이드라조익카본아미드(hydrazoicarbonamide, 2%) 그리고 시아멜리드(cyamelide, 1%)이다. 퍼센트(%)는 사용된 ADCA의 양으로부터 계산된다.

## (2) 가수분해

습기는 ADCA의 분해에 영향을 미친다. 고온에서 산이나 염기가 존재시, ADCA는 가수분해되어 하이드라조디카본아미드(hydrazodicarbonamide), 질소(N<sub>2</sub>), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 그리고 암모니아(NH<sub>3</sub>)가 생성된다.



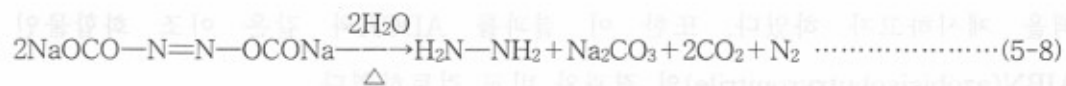
### (3) 알카리 영향

찬 알카리 수용액과 혼재시, ADCA는 반응하여 대응되는 알카리염을 생성한다.



아조카르복실레이트

만약, 용액을 가열하면 알카리 아조디카르복실레이트(azodicarboxylate) 화합물이 분해되어 히드라진(hydrazine), 알카리 카본레이트(carbonate),  $\text{CO}_2$ 와  $\text{N}_2$ 가 생성된다.



### 나. 변형된 ADCA

어떤 종류의 첨가물을 포함하고 있는 ADCA는 변형된 ADCA로서 간주되어야 한다. 가장 간단하고 오래된 변형은 ADCA 페이스트이다. 페이스트처럼 액체상을 형성하는 가소제의 부가는 분산제와 kicker를 포함한다. 원론적인 분야는 PVC plastisol의 팽창이다. 첨가물은 발포제가 PVC plastisol보다 낮은 분해온도로 하는 kicker속으로 교반될 때 발포제의 분산은 활발하게 된다.

변형된 ADCA의 또 다른 그룹은 사출과 투입 몰딩에 의해 비규칙적 스킨-폼의 제조에서 발전되었다. 이런 경우, 첨가제의 주목적은 ADCA의 일반적인

분해과정을 변형시킨 것이고 몰드의 표면 위의 돌출부와 dies, screw를 야기하는 시안누닉산의 생성을 억제한다. 여기서 사용하는 첨가제는 적은 양의 수분을 갖고 있는 산화아연, 실리카산이다. 어쨌든 시안누닉산 대신에 상당량의 암모니아가스가 발생된다. 또한 첨가제는 균일하고 고운 셀 구조를 주는 nucleating agent로서 작용한다.

변형된 ADCA의 가능한 방법은 다른 화학발포제, 예를 들면 설포하이드라지드그룹(sulfo- hydrazide group)과 발포제를 섞는 것이다. 이들 발포제는 ADCA 보다 낮은 온도에서 분해한다. 설포하이드라지드(sulfohydrazide)가 분해될 때, 물을 뿌리는 것과 같이 ADCA의 분해를 가속시킨다.

본 연구에서는 앞에서 고찰해본 ADCA의 입도차이에 의한 열적 위험특성을 DSC, TGA를 이용한 열분석 및 ARC를 이용한 단열측정결과를 이용하여 취급 및 저장시의 안전대책 수립에 기여할 수 있도록 열안전성평가를 실시하여 대책을 제시하고자 하였다. 또한 이 결과를 ADCA와 같은 아조 화합물인 AIBN(azobisisobutyronitrile)의 결과와 비교 검토하였다.

## 2. 실 험

### 가. 시료 및 기기

#### (1) 시 료

본 연구에 사용된 아조디카본아미드(azodicarbonamide, ADCA)는 상품화된 제품을 사용하지 않고 (주) 금양과 (주)동진화성에서 순도 98%의 것을 직접 수집하여 사용하였다. ADCA는 입자크기 2~3 $\mu\text{m}$ , 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ , 14~16 $\mu\text{m}$ , 23.75 $\mu\text{m}$  4종류를 사용하였으며 입도 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ , 14~16 $\mu\text{m}$ 인 것은 (주)금양에서, 입도 2~3 $\mu\text{m}$ , 23.75 $\mu\text{m}$ 인 것은 (주)동진화성에서 생산한 것을 구입하여 사용하였다.

## (2) 측정기기

시차주사열량측정은 미국 TA Instruments Inc.의 DSC(differential scanning calorimeter) 2910 그리고 열중량분석(TGA)도 TA사의 SDT(simultaneous DTA-TGA) 2960을 사용하였다. 단열측정은 미국 Columbia Scientific Industris(SCI) Co.의 가속속도열량계(accelerating rate calorimeter, ARC)를 사용하였다.

## 나. 실험

### (1) 열분석 측정

DSC와 SDT는 승온속도를  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 시료량은 DSC 약 1.0mg, TGA 10.0~11.0mg 범위로 하여 공기 또는 헬륨분위기하에서 측정하였으며, 이들 분위기 기체의 유량은  $50\sim 60\text{ml}/\text{min}$ 로 하였다. DSC의 시료용기는 알루미늄(Al)재질의 hermetic pan을 encapsulating press기를 이용 밀봉하여 사용하였고, TGA의 시료는 백금(pt) 시료용기를 이용하여 측정하였고 TGA의 표준시료는 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )을 10.0mg정도 이용하였다. 그리고 DSC에서의 열량측정은 indium metal(m.p  $156.4^{\circ}\text{C}$ , 융해열  $78\text{cal}/\text{mol}$ )<sup>35)</sup>을 이용하여 열량을 보정하여 사용하였다.

### (2) 단열측정

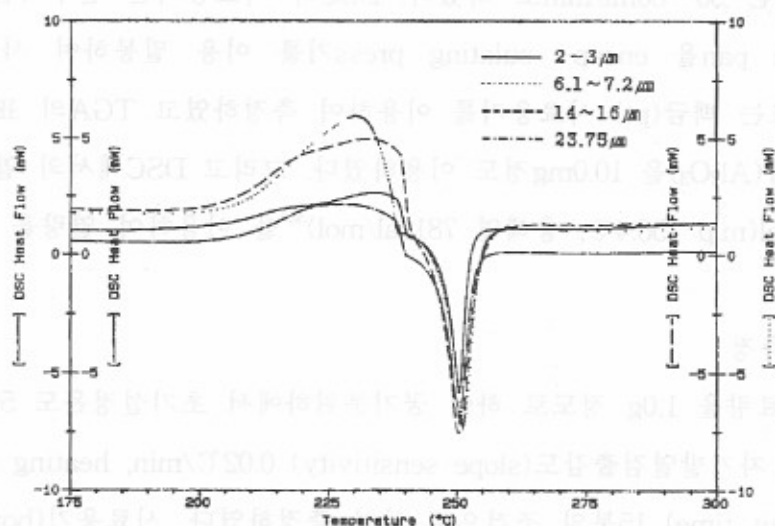
ARC는 시료량을 1.0g 정도로 하여 공기분위기하에서 초기설정온도  $50^{\circ}\text{C}$ , 종료온도  $400^{\circ}\text{C}$ , 자기발열검출감도(slope sensitivity)  $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , heating step  $5^{\circ}\text{C}$ , 대기시간(wait time) 15분의 조건으로 하여 측정하였다. 시료용기(bomb)는 구형(球型) hastelloy-c bomb(무게 20~21g, 내부직경 1.0inch, 내용적 8.6ml, 두께 0.032inch, 내압 15,000psi)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 시차주사열량계(DSC)

##### (1) 시료 입도 영향

입도 2~3, 6.1~7.2, 14~16, 23.75 $\mu\text{m}$  ADCA 약 1.0mg을 헬륨(He) 1기압 분위기하에서 승온속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로하여 DSC를 이용하여 분석하였을 때 발열분해곡선을 [그림 5-1]에 나타내었고 그 결과를 <표 5-1>에 요약하였다. 그 결과에 의하면 시료입자의 크기가 작을수록, 즉 시료의 크기가 미세할수록 DSC 발열곡선이 저온측에 나타난다. 발열개시온도( $T_0$ ), 발열최대온도( $T_m$ ) 및 발열종료온도( $T_f$ )가 시료입자 크기가 작을수록 저온측에 나타난다.



[그림 5-1] ADCA DSC 열분해시 입도별 발열분해곡선

<표 5-1> ADCA DSC 열분해시 입도별 발열온도 및 분해열

실험 조건		실험 결과				
입 도 ( $\mu\text{m}$ )	시료량 (mg)	발 열 개 시 온 도		발열최대온도	발열종료온도	발 열 량
		$T_a(^{\circ}\text{C})$	$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$Q(\text{cal/g})$
2~3	0.98	190.0	201.4	229.4	237.0	148.0
6.1~7.2	1.04	193.0	203.8	230.3	239.0	149.7
14~16	1.06	195.0	204.9	232.6	240.0	145.6
23.75	0.98	198.0	206.4	233.9	241.0	143.7

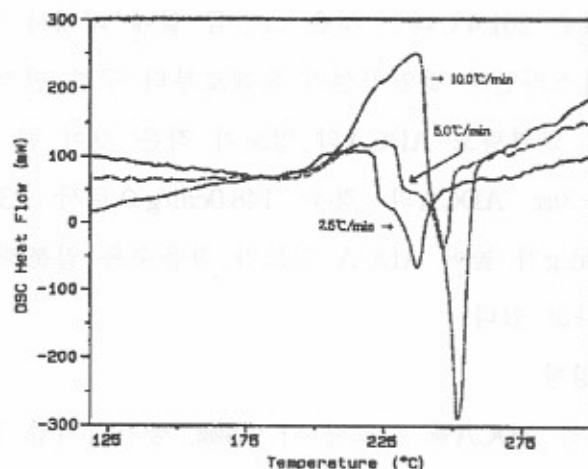
즉 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA의 발열개시온도( $T_o$ )가 23.75 $\mu\text{m}$  ADCA 발열개시온도( $T_o$ ) 206.4 $^{\circ}\text{C}$  보다 5 $^{\circ}\text{C}$  낮은 201.4 $^{\circ}\text{C}$ 라는 것은 그만큼 열에 대해서 민감하다는 것을 나타낸다. 한편 베이스라인과 발열곡선의 둘레로부터 구한 면적이 분해시의 발열량으로서 이 때의 발열량도 ADCA의 입도가 작은 것이 큰 것보다 크게 나타나고 있는데 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA의 경우 148.0cal/g으로서 23.75 $\mu\text{m}$  ADCA의 143.7cal/g보다 4.3cal/g가 높아 ADCA 입도가 작을수록 열분해시 나타나는 위력은 더 크게 나타나고 있다.

## (2) 승온속도의 영향

입도가 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 인 ADCA를 시료량 약 0.5mg, 공기 1기압 분위기하에서 승온속도를 2.5, 5.0, 10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시켰을 때의 발열분해곡선을 [그림 5-2]에 나타내고 그 결과를 <표 5-2>에 요약하였다. 그 결과에 의하면 승온속도가 낮을수록 DSC 곡선이 저온측에 나타난다. 즉 발열개시온도( $T_o$ ), 발열최대온도( $T_m$ ) 및 발열종료온도( $T_f$ )는 승온속도가 작을수록 보다 낮은 온도로 이동하여 승온속도가 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 발열개시온도( $T_o$ )는 191.8 $^{\circ}\text{C}$ 에서 승온속도가 10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 205.9 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하였다. 이 결과는 S. Morisaki<sup>44~45)</sup>등이 발표한 동일 조건에서 승온속도 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때의 발열개시온도 180 $^{\circ}\text{C}$ 보다 22.5 $^{\circ}\text{C}$  높게 나타났다. 한편 베이스라인(base line)과 DSC 발열곡선으로부터 구한 면적이 분해시의 발열량으로 이 때의 발열량 또한 승온속도에 영향을 받게되는데 본 실험



에서 승온속도가 2.5~5.0 범위에서는 큰 영향이 없는 것으로 나타났으나 10℃/min일 경우에는 발열량이 약 10cal/g정도 높게 나타났다. 발열종료온도( $T_f$ )는 승온속도가 2.5℃/min일 때 224.0℃로 승온속도가 10℃/min일 때의 242.1℃보다 18.1℃ 낮게 나타나 발열개시온도에서의 14.1℃보다 더 큰 차이를 보이고 있다. 일반적으로 발열개시온도( $T_o$ )는 발열종료온도( $T_f$ )보다 승온속도의 영향을 적게 받게 되는데, 다른 분해반응에 있어서도 이와 같은 현상이 야기되는 경우가 많다. 따라서 발열개시온도( $T_o$ )를 DSC나 DTA에 의해 측정할 경우에



[그림 5-2] ADCA DSC 열분해시 승온속도별 발열분해곡선

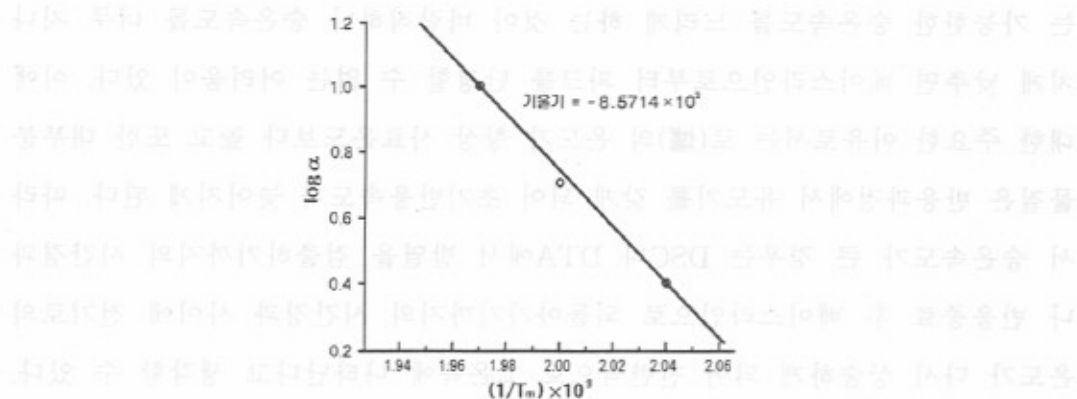
<표 5-2> ADCA DSC 열분해시 승온속도별 발열온도 및 분해열

승온속도 (℃/min)	시료량 (mg)	실험 결과				
		발 열 개 시 온 도		발열최대온도	발열종료온도	발 열 량
		$T_a$ (℃)	$T_o$ (℃)	$T_m$ (℃)	$T_f$ (℃)	$Q$ (cal/g)
2.5	0.52	188.2	191.8	215.6	224.0	144.6
5.0	0.47	191.4	202.5	225.8	232.7	145.4
10.0	0.53	193.7	205.9	234.4	242.1	156.7
5.0*	0.51		180.0		228.0	137.1

※ S. Morisaki 실험데이터임 (공기, 1atm)<sup>44~45)</sup>

는 가능한한 승온속도를 느리게 하는 것이 바람직하나 승온속도를 너무 지나치게 낮추면 베이스라인으로부터 피크를 단정할 수 없는 어려움이 있다. 이에 대한 주요한 이유로서는 로(爐)의 온도가 항상 시료온도보다 높고 또한 대부분 물질은 반응과정에서 유도기를 갖게 되어 초기반응속도가 늦어지게 된다. 따라서 승온속도가 큰 경우는 DSC나 DTA에서 발열을 검출하기까지의 시간경과나 반응종료 후 베이스라인으로 되돌아가기까지의 시간경과 사이에 전기로의 온도가 다시 상승하게 되어 전반적으로 고온측에 나타난다고 생각할 수 있다. 이 승온속도의 변화에 의하면 반응이 어느 정해진 메카니즘(mechanism)으로 진행되는 경우에는 규칙성을 갖게 되어 이것을 이용하면 반응속도의 해석이 가능하게 된다.

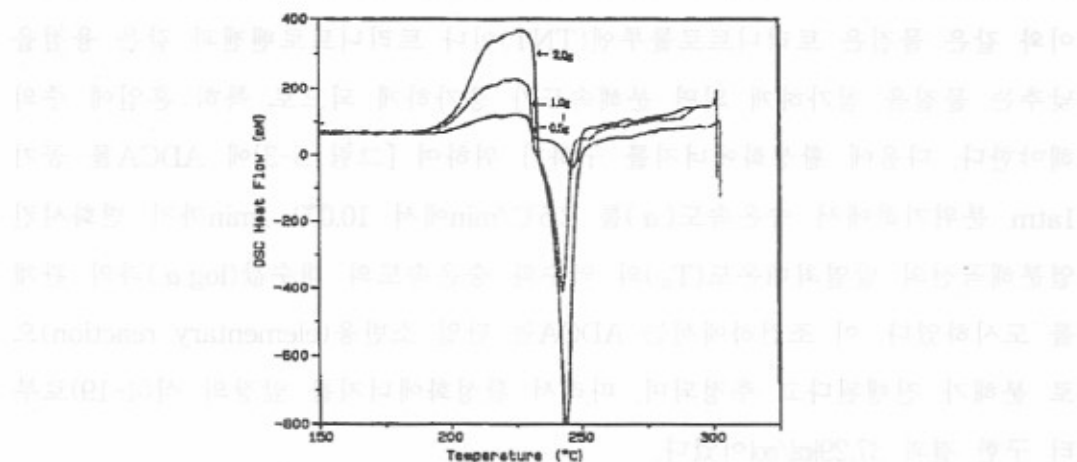
ADCA는 분해후에 용해가 일어나는데 반해 AIBN(azobisisobutyronitrile), BPO (benzoylperoxide)등은 용해와 동시에 급격한 분해반응을 일으켜 분해개시온도가 승온속도에 영향을 적게 받으나 일단 용해하여 액상으로 되면 분해속도가 급격하게 증가된다. 예를 들면 테트릴과 같은 폭약은 용해하면 그때의 분해속도는 고체때의 분해속도의 약 50배가 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 이와 같은 물질은 트리니트로톨루엔(TNT)이나 트리니트로벤젠과 같은 용점을 낮추는 물질을 첨가하게 되면 분해속도가 증가하게 되므로 특히 혼입에 주의해야한다. 다음에 활성화에너지를 구하기 위하여 [그림 5-3]에 ADCA를 공기 1atm 분위기하에서 승온속도( $\alpha$ )를 2.5°C/min에서 10.0°C /min까지 변화시킨 열분해곡선의 발열최대온도( $T_m$ )의 역수와 승온속도의 대수값( $\log \alpha$ )과의 관계를 도시하였다. 이 조건하에서는 ADCA는 단일 소반응(elementary reaction)으로 분해가 진행된다고 추정되며, 따라서 활성화에너지를 앞장의 식(4-19)로부터 구한 결과 37.29kcal/mol이었다.



[그림 5-3] ADCA DSC 열분해시 승온속도( $\alpha$ )와 발열최대온도( $T_m$ )의 관계

### (3) 시료량의 영향

일반적으로 열분석장치는 시료량을 수 mg부터 수십 mg을 넣어 실험할 수 있어 시료량에 큰 영향이 없는 것으로 생각할 수 있으나 mg 정도에서도 시료량의 영향이 있는 경우가 많다. 승온속도 5°C/min, 1기압 공기 분위기에서 ADCA(6.1~7.2 $\mu$ m)의 시료량 변화에 따른 발열분해곡선을 [그림 5-4]에 나타내었고 그 결과를 <표 5-3>에 요약하였다.



[그림 5-4] ADCA(6.1~7.2 $\mu$ m) DSC 분해에 미치는 시료량 영향

<표 5-3> ADCA DSC 열분해시 시료량별 발열개시온도 및 분해열

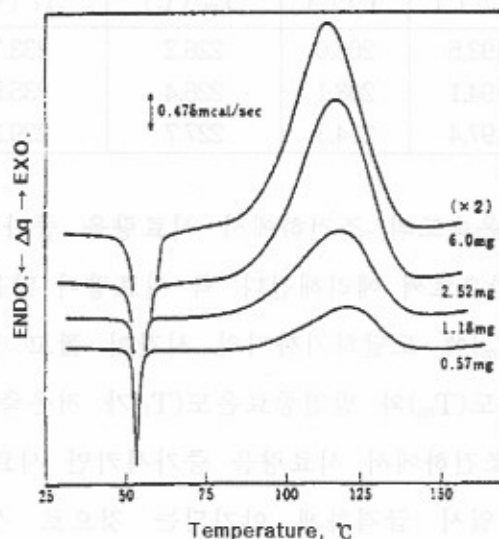
실험 조건		실험 결과				
시료량 (mg)	승온속도 (°C/min)	발 열 개 시 온 도		발열최대온도	발열종료온도	발 열 량 ,Q (cal/g)
		T <sub>a</sub> (°C)	T <sub>o</sub> (°C)	,T <sub>m</sub> (°C)	,T <sub>f</sub> (°C)	
0.51	5.0	192,5	203.0	226.2	233.7	136.4
0.96	5.0	194,1	208.1	226.4	235.5	141.4
2.07	5.0	197,4	214.3	227.7	239.3	150,7

일반적으로 일정 승온속도의 조건하에서 시료량을 증가시키면 분해곡선의 피크는 급격하게 발열함으로써 예리해진다. 즉 시료량이 많을수록 발열이 개시된 후 발열최대온도(T<sub>m</sub>)에 도달하기까지의 시간이 짧고 발열종료온도(T<sub>f</sub>)가 낮아지면서 발열최대온도(T<sub>m</sub>)와 발열종료온도(T<sub>f</sub>)가 저온측에 나타난다. 이와 같이 일정승온속도의 조건하에서 시료량을 증가시키면 시료로부터 열의 방산이 적어지게 되어 발열시 급격하게 야기되는 것으로 생각된다<sup>46)</sup>. 그러나 ADCA의 시료량 영향 실험결과([그림 5-4])에서는 시료량을 0.47mg에서 2.07mg으로 증가시키었을 때, 시료량의 증가에 따른 피크의 예리함이나 저온 부로의 이동과 같은 현상은 없었다. 이와 같은 결과는 [그림 5-5]에서 보는 바와 같이 S. Morisaki<sup>44)</sup>의 lauroyl peroxide 열분해에 미치는 시료량 영향 실험결과와 대략 일치한다.

발열량은 시료를 적은 량으로 하면 시료량의 측정오차, 시료용기내의 위치, 입자의 크기 등에 따라서 측정값이 변할 수 있으며 또한 시료량에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 시료량이 많으면 분해시 분해생성물이 용기밖으로 누출되거나 발생된 열이 위쪽으로 방출되어 검출되지 않는 비율이 증가하기 때문이다. 따라서 단위질량당의 발생열량이 작아지는 경향이 있다.

ADCA의 경우 시료량 0.47mg에서 2.07mg 범위에서 대략 136~150cal/g의

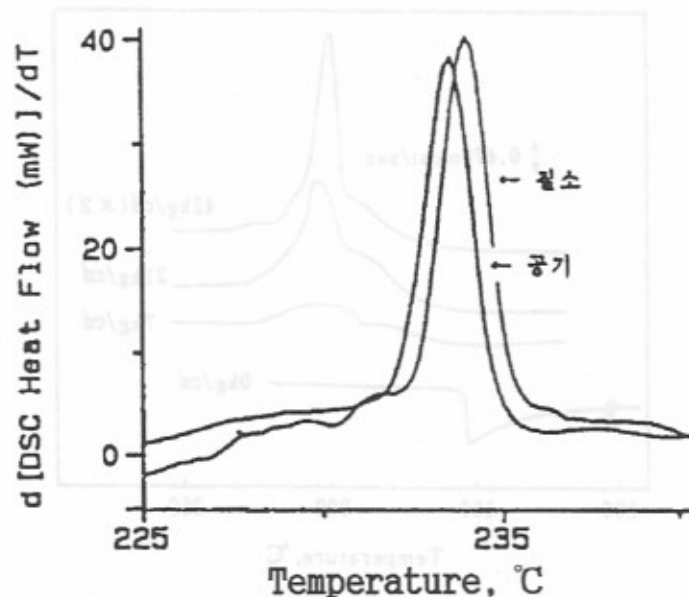
분해열을 갖는 것으로 나타나 시료량이 증가함에 따라 발열량도 증가하나 그 차이는 그다지 크지 않았다. 일반적으로 DSC에서 발열량을 측정하는 경우는 10% 정도의 오차는 방지할 수 없다고 알려지고 있다.



[그림 5-5] lauroyl peroxide의 열분해시 시료량의 영향

#### (4) 분위기기체의 영향

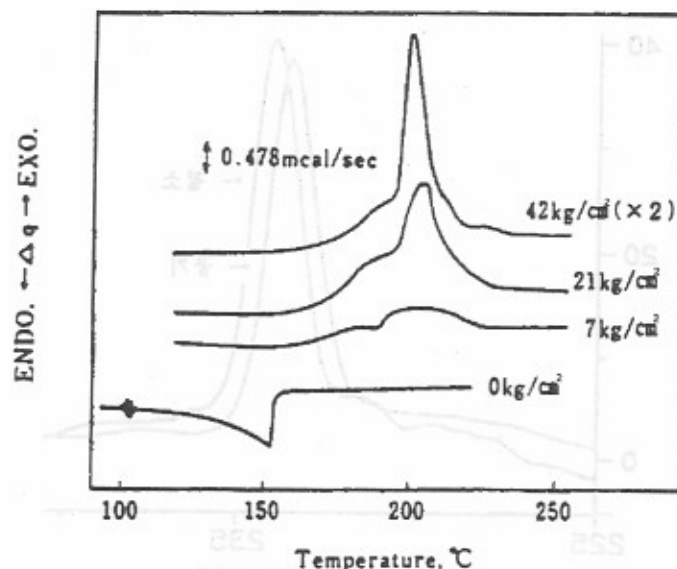
화학물질은 분위기기체에 따라 발열분해 등의 특성이 달라지는 경우가 많다. 예를 들면 공기중에서 분해특성과 질소중에서 분해특성이 달라질 수가 있다. 그러나 ADCA (14~16 $\mu$ m)의 경우 [그림 5-6]에 나타난 바와 같이 산소(O<sub>2</sub>) 및 질소(N<sub>2</sub>) 분위기 하에서 시료를 밀봉한 상태에서 실험한 결과 발열개시온도(T<sub>0</sub>), 발열최대온도(T<sub>m</sub>) 그리고 발열량(Q) 등에는 큰 변화가 없이 거의 일정하게 나타나고 있다.



[그림 5-6] ADCA(14~16 $\mu$ m)의 공기 및 질소분위기(1기압)하에서의 DSC 열분해곡선

#### (5) 분위기기체 압력의 영향

화학물질중에는 대기압하에서 가열하면 증발하거나 또는 승화하여 발열적으로 분해가 일어나지 않는 것이 있으며 이와 같은 물질들을 분해위험성이 없는 안전한 것으로 취급하는 것은 잘못이다. 그 예로서 의약품 중간체로 많이 쓰이고 있는 5-클로로-1,2,3-티아디아졸(CT)과 같이 분위기기체의 압력을 증가하여 증발을 억제하면 가열 중에 발열분해를 일으키는 물질이 알려져 있다. S. Morisaki<sup>44)</sup>에 의하면 [그림 5-7]에 나타난 것과 같이 다양한 질소가스 압력하에서 실험한 CT의 DSC 발열곡선에 의하면 CT는 대기압하에서는 100~150°C에서 증발에 의한 흡열이 나타나며 위험성이 없는 것 같이 보여진다. 그러나 질소압력 또는 공기압력을 가하면 증발이 억제되어 150°C 부근에서부터 발열 분해가 일어나게 되고 질소압력을 42kg/cm<sup>2</sup> 정도로 한 경우에는 약 130°C에



[그림 5-7] CT분해에 있어서 질소압력의 영향<sup>47)</sup>

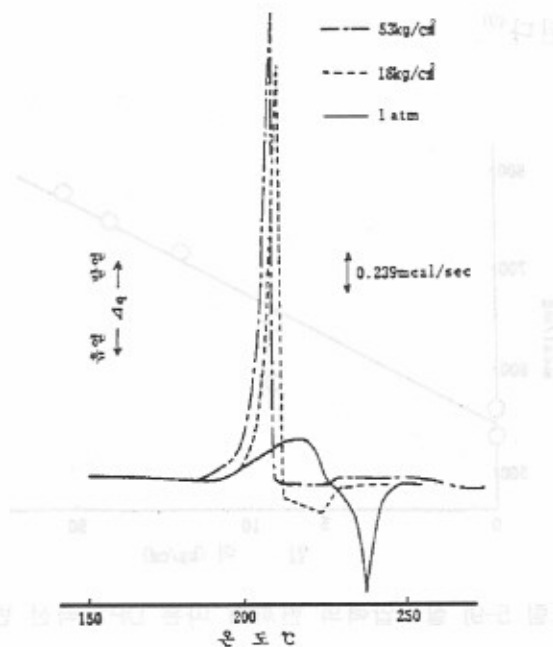
서 폭발적인 분해가 일어난다. 따라서 밀폐된 용기에 CT를 넣어 가열하면 내압이 상승하여 발열분해가 일어날 수 있는 위험성이 있다고 추정할 수 있다.

이와 같이 대기압하에서 가열하면 증발에 의한 흡열이 야기되나 가압하면 발열분해를 하는 화학물질은 CT 이외에도 2-클로로-3,5-디니트로피리딘 등 여러가지가 있다<sup>40)</sup>. 따라서 DTA나 DSC를 사용해서 반응성물질의 위험성을 조사하기 위해서는 대기압하에서의 측정만으로는 불충분하므로 증발, 승화 등을 억제하는 압력하에서의 실험을 실시할 필요도 있게 된다.

ADCA는 [그림 5-8]에서 볼 수 있듯이 비교적 서서히 가열하면 190~220°C 부근에서 완만한 발열을 나타내므로 증발 또는 승화로 생각되는 흡열반응이 일어난다.

최초의 발열곡선은 발열적인 분해와 흡열이 동시에 생기고 있는 것으로 추정되고, 190°C 부근부터 격렬하게 발열분해가 생긴다. 공기의 압력을 증가시키

면 증대되는 경향이 있다. 본 연구실험에서는 발열개시온도가 1atm, 100psi, 200psi에서 228℃, 229℃, 231℃로 나타나 압력이 증가하여도 발열개시온도에 별 차이는 없었다. 이것은 압력의 차이가 크지 않기 때문으로 생각된다.

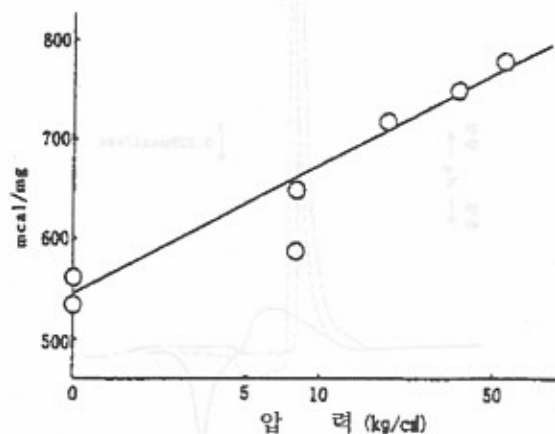


[그림 5-8] ADCA의 공기압력하에서의 DSC 곡선(5℃/min)<sup>37)</sup>

그러나 일본의 S. Morisaki<sup>44)</sup>의 실험결과([그림5-8])에서는 압력이 1atm, 18 kg/cm<sup>2</sup>, 53kg/cm<sup>2</sup>으로 상승시켰을 때, 고온(220℃)에서 저온(200℃)으로 현저하게 이동되었다. 질소가스의 압력을 증가시키면 피크의 크기가 커지고, 발열개시온도가 저온으로 이동되는 예는 DPT에서도 볼 수 있다(그림[5-9])<sup>44)</sup>. 질소압력이 증가하면 DSC의 발열개시온도 및 피크온도(최고발열온도)가 저온측으로 이동한다. 이것은 분해열이 분위기기체(질소)의 압력에 의존한다는 분해열의



압력의존성을 나타내는데([그림 5-9]), 이러한 분해열의 압력의존성은 발포제의 분자구조의 차이에서 나온 결과이다. 다시 말하면, ADCA의 분해열은 질소압력에 크게 의존되나, 질소 중에서 AIBN은 분해와 용해가 완료됨과 동시에 발열분해가 시작되므로, 분해열은 융점에 따라 좌우되어 압력에 전혀 의존성이 없는 것으로 생각된다<sup>49)</sup>.



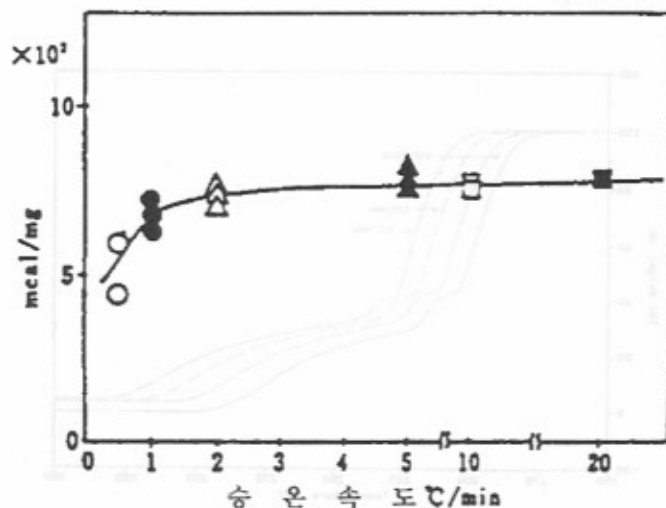
[그림 5-9] 질소압력의 변화에 따른 DPT 곡선 변화

## 나. 열중량 측정(TG)

### (1) 승온속도의 영향

열분석법에 의해 여러 가지 열적데이터를 산출할 때는 승온속도에 유의할 필요가 있다. 이것은 물질의 구조가 승온속도에 따라 영향을 받는 경우가 있기 때문이다. 그 예로서 S. Morisaki<sup>49)</sup>는 DPT(디니트로소펜타메틸렌테트라민)에 대해서 질소(N<sub>2</sub>) 53kg/cm<sup>2</sup>의 가압분위기하에서 승온속도를 0.5°C/min부터 20.5°C/min까지 변화시켰을 때의 분해열의 변화에 대하여 발표하였다. [그림 5-10]에서 보는 것과 같이 승온속도가 3°C/min를 넘으면 열발생량이 변하지 않는 것

으로 보아 승온속도  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  이상에서는 분해열에 영향을 주지 않는 것으로 알려졌다. DSC 실험에서 대부분의 경우 승온속도를  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 사용하는 것은 이와 같은 이유 때문이다. DPT의 발생열이 작은 승온속도일 때 작은 값을 갖는 것은 큰 승온속도의 경우에 비하여 그 분자구조가 다르게 되기 때문에 있는 것으로 생각된다. 이와 같은 것은 가압 TG곡선으로부터도 알 수 있

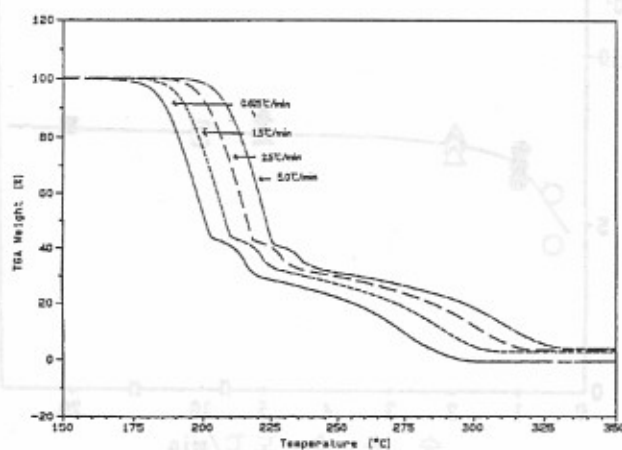


[그림 5-10] DPT의 분해열에 기여한 승온속도의 영향

는데, 승온속도가 작을 때 격렬한 분해가 일어나기 전 초기에 완만한 분해가 일어나고 있다. 이 초기의 완만한 분해에 있어서는 그 분해생성물이 급격한 분해가 생긴 때의 것과 다르게 되는 것으로 추정된다. 이와 같이 승온속도를 특별히 작게 하면 공기 중에서도 격렬한 분해를 일으킬 수 있게 된다. [그림 5-11]은 ADCA( $6.1 \sim 7.2 \mu\text{m}$ ) 12.0~14.0mg을 질소 1기압 분위기하에서 승온속도를  $0.625^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서  $5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 까지 변화시켜 가열분해시켰을 때의 중량감소율을 나타낸 것으로, 그 결과는 <표 5-4>에 나타내었다.

[그림 5-11]에서 보는 것과 같이 승온속도가 낮을수록 분해온도가 저온측에

나타나는 것을 보여주고 있다. 따라서 화학물질의 분해개시온도를 결정할 경우에는 가능한 승온속도를 작게하는 것이 좋으나 일반적으로 TG곡선에 의해 베이스라인으로부터의 중량감소의 개시온도를 읽는 것이 곤란하다. 이 점은 DTA나 DSC의 경우와 같다. TG의 경우에 있어서도 분해 등의 반응이 단일 소반응(素反應)으로 되는 경우에는 승온속도의 증가와 같이 TG곡선은 고온측으로 평행이동하게 된다.

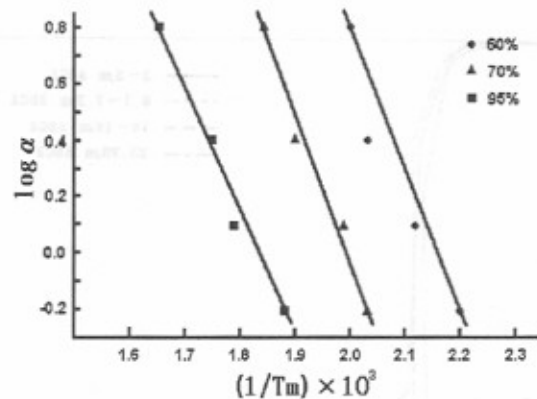


[그림 5-11] ADCA(6.1~7.2 $\mu$ m) 승온속도에 따른 TG 중량감소곡선

<표 5-4> ADCA(6.1~7.2 $\mu$ m) 승온속도에 따른 TG 분석 결과

실험 조건		실험 결과			
승온속도(°C/min)	시료량(mg)	분해온도(°C) 및 분해율(%)			
0.625	12.39	157.3	187.7	219.5	260.7
		0	58	70	95
1.25	12.41	165.0	197.4	227.0	285.6
		0	59	70	95
2.50	12.64	179.4	217.8	251.9	395.3
		0	60	72	97
5.00	12.25	186.8	225.2	275.8	328.7
		0	62	72	97

앞장의 열분석 이론에서 제시한 것과 같이 분해율이 어느 일정값에 달한 각 지점에서의 승온속도의 대수는 그 때의 시료온도(절대온도) 역수에 대하여 일정한 관계가 성립하며, 그 기울기로부터 활성화에너지( $E_a$ )를 구할 수 있다. [그림 5-12]는 ADCA( $6.1 \sim 7.2 \mu\text{m}$ )의 분해율을 60~95% 범위로하여 각 점에서의 승온속도의 대수  $\log \alpha$ 와 절대온도의 역수( $1/T$ )의 관계를 나타낸 것으로 각 분해율에 있어 서로 평행한 직선이 얻어진다. 이로부터 ADCA( $6.1 \sim 7.2 \mu\text{m}$ )는 질소분위기하에서 분해될 때 단일 소반응(素反應)으로 분해됨을 추정할 수가 있다. 이 때의 활성화에너지( $E_a$ )는 대략  $62.7 \text{ kcal/mol}$ 로 계산되었다



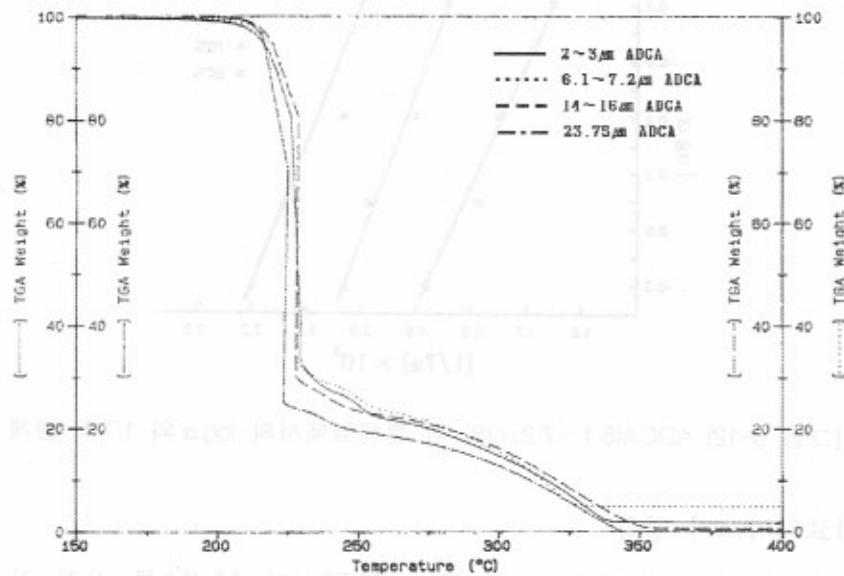
[그림 5-12] ADCA( $6.1 \sim 7.2 \mu\text{m}$ )의 각 분해율에서의  $\log \alpha$ 와  $1/T$ 의 관계

## (2) 시료입자크기 영향

입자크기  $2 \sim 3 \mu\text{m}$ ,  $6.1 \sim 7.2 \mu\text{m}$ ,  $14 \sim 16 \mu\text{m}$ ,  $23.75 \mu\text{m}$ 인 ADCA를 각각 질소 1기압 분위기하에서 승온속도를  $10^\circ\text{C/min}$ 으로 하여 TG 열분해시켰을 때 분해곡선을 [그림 5-13]에 나타내고, 그 결과를 <표 5-5>에 요약하였다.

<표 5-5> ADCA 열분해(TG)시 입도의 영향

실험 조건		실험 결과			
입 도( $\mu\text{m}$ )	시료량(mg)	분해온도( $^{\circ}\text{C}$ ) 및 분해율(%)			
2~3	10.11	198.5	229.2	251.8	338.1
		0.0	66.0	75.0	95
6.1~7.2	11.41	205.2	228.1	248.7	331.9
		0.0	66.0	72.0	95
14~16	11.53	209.7	227.1	238.7	348.1
		0.0	68.0	74.0	95
23.75	11.61	209.2	223.7	237.4	348.1
		0.0	75.0	78.0	95



[그림 5-13] ADCA TG 열분해시 입도 변화에 따른 열분해곡선

그 결과에 의하면 분해개시온도는 ADCA 시료입자의 크기가 적을 수록, 즉 미세한 분말일수록 TG 분해곡선은 저온측에 나타난다. 분해개시온도와 분해종료온도가 낮아지게 된다. 분해개시온도는 입도가 23.75 $\mu\text{m}$ 에서 2~3 $\mu\text{m}$ 로 변함에

따라 209.1℃에서 198.5℃로 변하게 된다. 이 결과는 앞에서 살펴본 DSC의 경우와 일치하는 경향을 나타내고 있다.

### (3) 분해온도 및 속도

화학물질이 어떤 온도에서 분해를 개시하고 어떤 온도에서 급격한 분해나 발화를 일으키는 지를 아는 것은 그 물질의 취급상 아주 중요하다. 이러한 온도에 의한 측정법으로서는 정온법과 승온법이 있다. 승온법에 의한 열분석에서는 온도를 승온속도나 시료량에 의존하는 경우가 많다고 할 수 있다. 따라서 열분석으로부터 정확한 분해온도나 발화온도를 구하는 것은 곤란하다고 생각하는 편이 무난하다. 그러나 분해위험성이 있는 물질의 분해온도나 발화온도의 개략치를 알 수 있는 것이 열분석장치의 장점이다. DTA나 DSC에 있어서는 발열피크의 예리한 입상이 분해온도나 발열온도를 나타내는 경우가 많고 그 중에는 가열도중에 시료가 서서히 분해하기 시작하여 급격한 분해나 발화가 일어나는 경우도 있다. 그러나 이때의 DTA나 DSC로부터 그 물질의 발화온도를 측정하는 것은 문제가 된다.

TG곡선에 있어서 급격한 분해나 발화가 일어나는 경우에는 큰 중량감소가 나타나는 것으로 DTA보다 용이하게 발화온도를 추정하는 것이 가능하다. 그러나 TG곡선 만으로는 발열반응인지 흡열반응인지를 구별할 수가 없다. 따라서 열분석에 있어서 발열적인 분해온도나 발화온도를 논의하는 경우는 TG, DTA 및 DSC곡선을 모두 검토할 필요가 있다.

### 다. ARC에 의한 단열측정

시료입자크기 2~3 $\mu\text{m}$ , 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ , 14~16 $\mu\text{m}$  및 23.75 $\mu\text{m}$  ADCA를 각각 hastelloy-c bomb(무게 21~22g)에 넣고 초기설정온도 50℃, 종료온도 400℃, 자기발열검출감도(slope sensitivity) 0.02℃/min, heat step temp. 5℃로 하여

반응시키었다. 상세한 실험결과는 부록 I 에 실었다.

### (1) 온도에 대한 자기발열속도

ADCA 각 입도별 ARC 분석 결과를 <표 5-6>에 요약하였고 온도(T)에 대한 자기발열속도(SHR) 곡선을 [그림 5-14]에 나타내었다.

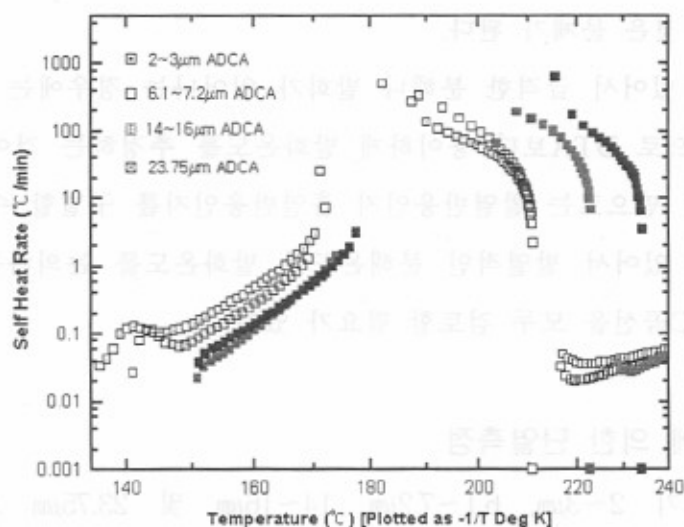
<표 5-6> ADCA ARC 열분석 결과

실험 조건		실험 결과							
입도 ( $\mu\text{m}$ )	시료량 (g)	발열 개시		최대자기발열			발열종료		단열온도 상승( $^{\circ}\text{C}$ )
		온도 ( $^{\circ}\text{C}$ )	시간 <sup>1)</sup> (min)	속도 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	온도 $T_m(^{\circ}\text{C})$	시간 <sup>2)</sup> (min)	온도 $T_f(^{\circ}\text{C})$	시간 <sup>3)</sup> (min)	
2~3	1.01	136.19	445.33	272.66	187.57	192.41	210.73	194.43	73.84
6.1~7.2	1.04	141.08	567.43	501.50	182.14	196.44	210.66	197.42	69.58
14~16	1.02	150.96	507.85	592.00	207.67	202.86	222.71	203.44	71.75
23.75	1.03	151.21	517.60	635.00	215.53	151.47	233.86	152.12	82.65

<주> 1. 반응시작후 발열개시까지 소요된 시간

2. 발열개시 후 최대자기발열속도에 이르기까지 소요된 시간(min)

3. 발열개시부터 발열종료까지 소요된 시간(min)



[그림 5-14] ADCA 열분해시 온도에 대한 자기발열속도 곡선

[그림 5-14]에 나타난 바와 같이 발열이 시작되는 온도( $T_0$ )는 시료입도가  $2\sim 3\mu\text{m}$ 인 경우  $136.19^\circ\text{C}$ 로서  $23.75\mu\text{m}$ 일 때  $151.21^\circ\text{C}$ 보다  $15.02^\circ\text{C}$  낮은 온도에서 발열이 일어난다. 즉, 발열개시온도( $T_0$ )는 ADCA 입도가  $2\sim 3\mu\text{m} < 6.1\sim 7.2\mu\text{m} < 14\sim 16\mu\text{m} < 23.75\mu\text{m}$  순으로 고온쪽으로 이동하였다. ADCA는 입도가 작을수록 보다 낮은 온도에서 자기발열이 시작됨을 알 수 있다. S. Morisaki<sup>44)</sup> 연구결과에 의하면 ADCA는 공기분위기하에서  $110.9^\circ\text{C}$ 에서 발열이 시작되는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는  $136\sim 151^\circ\text{C}$ 에서 발열이 시작되었다. 최대자기발열속도( $\text{SHR}_{\text{max}}$ )는  $270\sim 630^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 매우 높은 것으로 보아 반응이 매우 격렬하게 일어남을 알 수 있으며 시료입도가 작을수록 최대자기발열속도( $\text{SHR}_{\text{max}}$ )는 작았다. 최대반응온도( $T_{\text{max}}$ )는  $172.14\sim 215.53^\circ\text{C}$ 로 나타났으며 시료입도가 작을수록 보다 저온부에서 나타났다. 발열종료온도( $T_f$ ) 또한  $210\sim 234^\circ\text{C}$ 로 나타나 시료입도가 작을수록 낮은 온도에서 발열이 종료되었다. 단열온도상승은 대체적으로  $70\sim 83^\circ\text{C}$  정도 상승하였다.

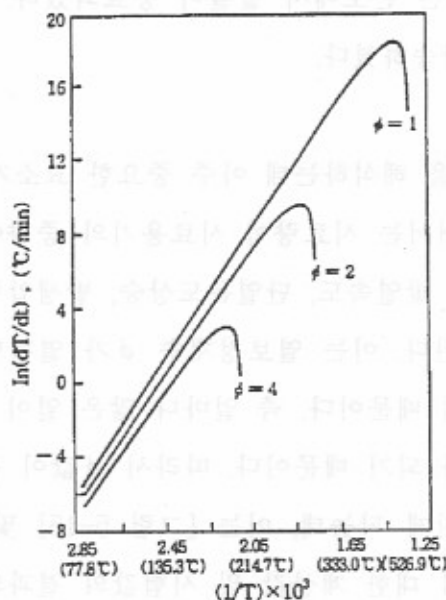
## (2) 열보정계수( $\phi$ )

열보정계수  $\phi$ 는 반응폭주의 위험성을 해석하는데 아주 중요한 요소가 된다. 열분석이나 단열측정 등의 실험에 있어서는 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 적은 경우가 많기 때문에 측정되는 발열속도, 단열온도상승, 발생압력 등의 위험요인이 용기의 용량에 크게 지배된다. 이는 열보정계수  $\phi$ 가 열평형 조건하에서 시료의 단열성에 직접 관계되기 때문이다. 즉 얼마나 많은 열이 시료로부터 용기를 가열시키느냐 하는 지표가 되기 때문이다. 따라서  $\phi$ 값이 큰 경우 자기발열속도와 단열도달온도가 낮아지게 되는데, 이는 [그림 5-15] 및 [그림 5-16]의 DBP(di-tert-butyl peroxide)에 대한 계산값 및 시험값의 결과와 유사하다. 특히 [그림 5-16]에 나타난 바와 같이  $\phi=2.7$  및  $8.6$ 의 경우 DBP의 발열속도의 실측값으로서<sup>44)</sup> 특히  $\phi=8.6$ 의 용기를 사용한 경우는 단열도달온도가

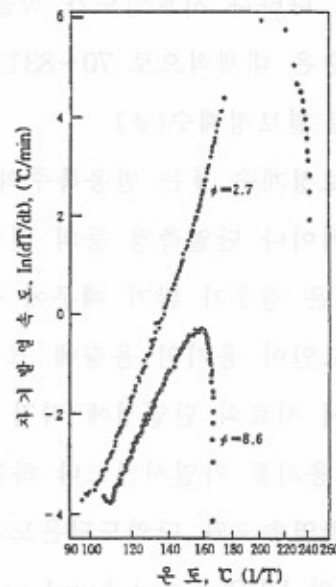


165℃ 정도이나  $\phi=2.7$ 의 용기를 사용하면 약 250℃까지 상승한다. 또한 최대 발열속도도  $\phi=2.7$ 의 경우가 6배 정도 높게 측정되고 있다. 따라서 시료량이 용기에 비하여 소량인 경우는 발열속도, 단열온도상승 또는 단열도달온도, 더 나아가서는 발생압력 등이 시료량이 많은 경우에 비하여 낮게 측정되는 것으로 ARC 등의 측정결과가 일반적으로 설비에 비하여 시료량이 적기 때문에 아주 큰 차이가 있을 수 있다. 따라서 실규모의 설비에 적용할 경우는 열보정을 반드시 행할 필요가 있다.

즉 ARC 실험에 있어서 시료의 단열성은 데이터를 적용하는데 고려되어야 할 중요한 변수가 된다. 특정 시간에 있어서 시료의 단열성은 다음 식(5-1)로 정의되는데 이는 화학물질에 의해 보유되어지는 반응열,  $q_{s,t}$ 를 시료에 의해 발생되어지는 전체열량,  $q_{T,t}$ 로 나눈 비로서 나타낼 수 있다.



[그림 5-15] DBP의 분해에 미치는  $\phi$ 의 영향(계산)



[그림 5-16] DBP의 분해에 미치는  $\phi$ 의 영향(실험치, 시료량 2.0g)<sup>44)</sup>

$$\alpha = \frac{q_{s \cdot t}}{q_{T \cdot t}} \dots \dots \dots (5-1)$$

열정상상태(thermal steady state)가 시료와 용기 사이에 언제나 존재하는 즉, 온도변화가 일정하거나 또는 작은 반응에 있어서는 시료에 의해 생성되어지는 열이 식(5-2)에 의해 정의된 것과 같이 시료와 용기의 열용량에 따라 구분된다.

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_{vb}}{M_s C_{vs}} \dots \dots \dots (5-2)$$

식(5-2)에서  $M_s$ 와  $M_b$ 는 시료와 일정 부피의 용기 또는 bomb의 질량이며  $C_{vs}$ 와  $C_{vb}$ 는 일정부피에 있어서 시료와 용기의 비열로서 열보정계수  $\phi$ 는 특정 시료가 단열적이고 열정상상태의 조건하에서는 식(5-3)과 같이  $\alpha$ 에 관계된다.

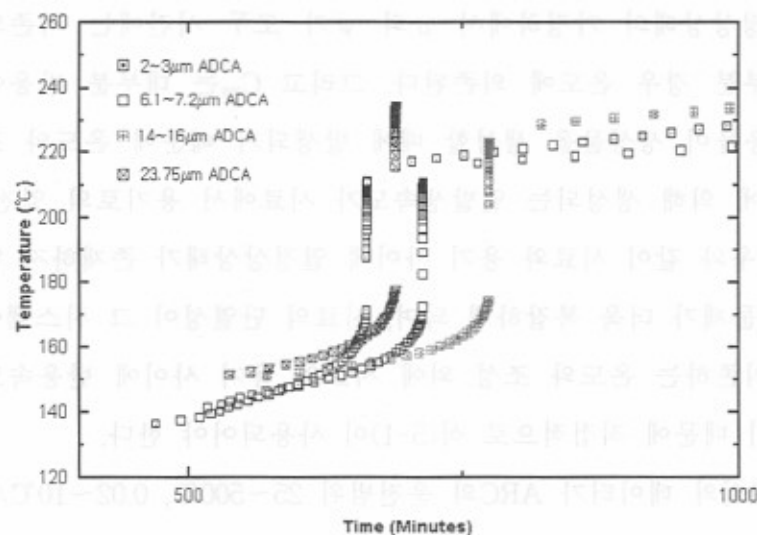
$$\phi = \frac{1}{\alpha} \dots \dots \dots (5-3)$$

비록 열정상상태의 가정하에서  $\alpha$ 와  $\phi$ 가 모두 시간에는 의존되지 않지만 이들은 대부분 경우 온도에 의존된다. 그리고  $C_{vs}$ 는 대부분 반응에서 열용량 변화가 반응물이 생성물을 생성할 때에 발생되기 때문에 온도와 조성에 의존한다. 시료에 의해 생성되는 열발생속도가 시료에서 용기로의 열전달속도보다 더 빠른 경우와 같이 시료와 용기 사이에 열정상상태가 존재하지 않는 조건하에서는 그 문제가 더욱 복잡하게 되며, 시료의 단열성이 그 시스템에서 성분의 열용량에 의존하는 온도와 조성 외에 시료와 용기 사이에 반응속도와 열전달의 함수이기 때문에 직접적으로 식(5-1)이 사용되어야 한다.

[그림 5-14]의 테이터가 ARC의 운전범위 25~500℃, 0.02~10℃/min 정도에서 얻어지기 때문에 실험 중에 거의 열평형조건이 존재한다고 가정하는 것이 합리적이다.

### (3) 시간에 대한 온도

초기설정온도(50℃)에서 발열반응이 시작되기까지 소요된 시간은 [그림 5-17]과 <표5-6>에서 볼 수 있는데 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA가 445.33분(7시간 25분), 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 가 567.43분(9시간 28분), 14~16 $\mu\text{m}$ 가 507.85분(8시간 28분), 그리고 23.75 $\mu\text{m}$ 가 517.60분(8시간 37분)이 소요되어 입도가 커질수록 발열이 시작되는데 더 많은 시간이 소요되었다. 또한 자기발열이 시작된 후 발열이 최대가 되기까지 걸린 시간은 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA가 192.41분(3시간 12분), 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 가 196.44분(3시간 16분), 14~16 $\mu\text{m}$ 가 202.86분(3시간 23분), 그리고 23.75 $\mu\text{m}$ 가 151.47분(2시간 31분)으로 대략 2시간 20분에서 3시간 후에 최대자기발열속도에 도달하였다. 그리고 ADCA의 열분해에 의한 자체발열은 발열이 시작된 후 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA는 194.43분(3시간 14분), 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 는 210.66분(3시간 31분), 14~16 $\mu\text{m}$ 는 222.71분(3시간 43분), 그리고 23.75 $\mu\text{m}$ 는 233.86분(3시간 54분) 후에 종료되었으며, 단일 도달온도( $T_f$ )는 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA가 210.73℃, 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 가



[그림 5-17] ADCA ARC 열분해시 시간에 대한 온도 곡선

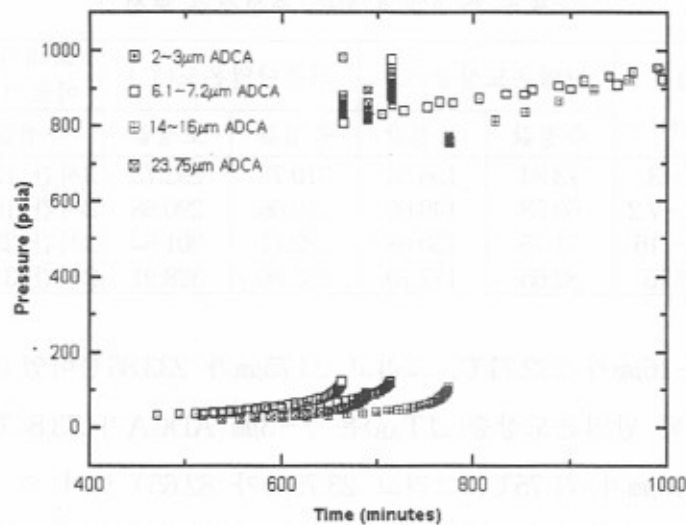
<표 5-7> ADCA ARC 측정결과 보정값

보정계수 ( $\phi$ )	입도 ( $\mu\text{m}$ )	단열온도상승( $^{\circ}\text{C}$ )		최종단열온도( $^{\circ}\text{C}$ )		최대자기발열속도에 이르기까지 시간, $t_{\text{mr}}$	
		측정값	보정값	측정값	보정값	측정값	보정값
2.12	2~3	73.84	156.54	210.73	292.73	3시간 12분	1시간 31분
2.15	6.1~7.2	69.58	149.60	210.66	290.68	3시간 16분	1시간 31분
2.10	14~16	71.75	150.68	222.71	301.64	3시간 23분	1시간 37분
2.15	23.75	82.65	177.70	233.86	328.91	2시간 31분	1시간 10분

210.66 $^{\circ}\text{C}$ , 14~16 $\mu\text{m}$ 가 222.71 $^{\circ}\text{C}$ , 그리고 23.75 $\mu\text{m}$ 가 233.86 $^{\circ}\text{C}$ 이었고, ADCA 분해에 의해 상승된 단열온도상승( $\Delta T_{\text{AB}}$ )은 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA가 73.84 $^{\circ}\text{C}$ , 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 가 69.58 $^{\circ}\text{C}$ , 14~16 $\mu\text{m}$ 가 71.75 $^{\circ}\text{C}$ , 그리고 23.75 $\mu\text{m}$ 가 82.65 $^{\circ}\text{C}$ 로서 약 70~80 $^{\circ}\text{C}$  온도 상승이 있었다. 여기에서  $\Delta T_{\text{AB}}=T_f-T_0$ 이다. 위의 결과를 Bomb로의 열손실이 없다고 가정한 즉, 완전한 단열하에서의 ADCA의 열분해에 의한 단열온도상승  $\Delta T_{\text{AB}}$ 는  $\Delta T_{\text{AB}}=(T_f-T_0) \times \phi$  식에 의해서 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA는 73.84 $^{\circ}\text{C}$ 에서 156.54 $^{\circ}\text{C}$ 로, 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 는 69.58 $^{\circ}\text{C}$ 에서 149.60 $^{\circ}\text{C}$ 로, 14~16 $\mu\text{m}$ 는 71.75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 150.68 $^{\circ}\text{C}$ 로, 그리고 23.75 $\mu\text{m}$ 는 82.65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 177.70 $^{\circ}\text{C}$ 로 되었다. 따라서 ADCA의 열분해에 의해서 도달될 수 있는 최대온도  $T_{\text{max}}$ 는  $T_{\text{max}}=\Delta T_{\text{AB}}+T_0$ 에 의해서 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA는 292.73 $^{\circ}\text{C}$ , 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 는 290.68 $^{\circ}\text{C}$ , 14~16 $\mu\text{m}$ 는 301.64 $^{\circ}\text{C}$ , 그리고 23.75 $\mu\text{m}$ 는 328.91 $^{\circ}\text{C}$ 로 추정할 수가 있다(<표 5-7>).

#### (4) 시간에 대한 압력

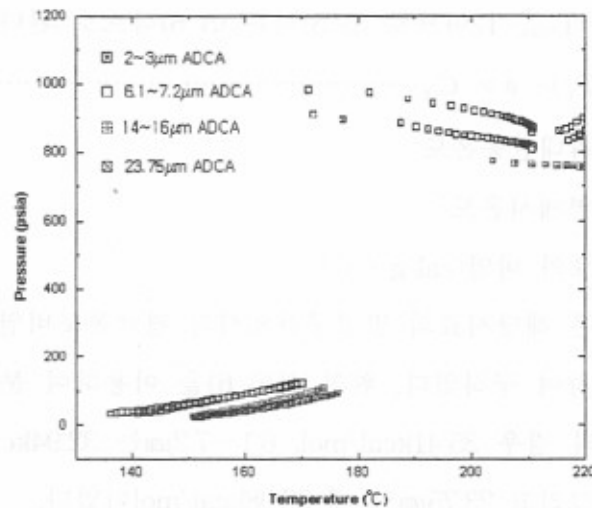
ADCA 열분해에 있어서 시간에 대한 압력곡선을 [그림 5-18]에 나타내었다. 여기에서 최대발생압력은 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA가 896.7psi, 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ 가 974.6psi, 14~16 $\mu\text{m}$ 가 766.4psi, 그리고 23.75 $\mu\text{m}$ 가 860.1psi로서 매우 높은 압력을 나타내었고, 최대 압력에 이르기까지의 시간은 자기발열속도가 최대에 이르기까지의 시간과 거의 같은 2시간 30분에서 3시간 정도 소요되었으며 열보정계수( $\phi$ )로 보정하였을 때 1시간~2시간 내에 최대 압력에 도달되었다.



[그림 5-18] ADCA ARC 열분해시 시간에 대한 발생 압력곡선

#### (5) 온도에 대한 최대 압력

[그림 5-19]는 온도에 대한 압력상승곡선을 나타낸 것으로 최대압력을 나타내는 온도는 2~3 $\mu$ m ADCA가 187.57 $^{\circ}$ C, 6.1~7.2 $\mu$ m가 182.14 $^{\circ}$ C, 14~16 $\mu$ m가 207.67 $^{\circ}$ C, 그리고 23.75 $\mu$ m가 215.53 $^{\circ}$ C로서 ADCA 입도가 클수록 최대압력을 나타내는 온도는 보다 높은 온도쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 여기서 ARC에서 측정된 최대압력이 ADCA 열분해시 발생하는 최대압력은 아니다. 분해속도, 압력증가속도, 최대온도, 최대압력 및 최대속도에 이르기까지의 시간은 시료의 단열성과 기타 요인에 따라 달라지게 된다. 따라서 ARC에 의한 ADCA 열분해에서도 단열조건에 따라 측정된 값보다 훨씬 더 높은 압력이 발생할 수 있다고 보아야 한다.



[그림 5-19] ADCA ARC 열분해시 온도에 대한 압력곡선

#### (6) 분해열

[그림 5-17]에 의하면 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA는 136.19 $^{\circ}\text{C}$ 에서 자기발열(0.034 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )이 시작되어 3시간 12분 후에 최대자기발열속도 272.66 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에 달하였으며, 6.1~7.2 $\mu\text{m}$  ADCA는 141.08 $^{\circ}\text{C}$ 에서 자기발열(0.027 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )이 시작되어 3시간 16분 후에 최대자기발열속도 501.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에 달하였다. 또한 14~16 $\mu\text{m}$  ADCA는 150.96 $^{\circ}\text{C}$ 에서 자기발열(0.023 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )이 시작되어 3시간 23분 후에 최대자기발열속도 592.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에 달하였고, 23.75 $\mu\text{m}$  ADCA는 151.21 $^{\circ}\text{C}$ 에서 자기발열(0.038 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )이 시작되어 2시간 31분 후에 최대자기발열속도 635.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에 달하였다. 이 반응에서 분해열(Q)은 단열온도상승( $\Delta T_{AB}$ )으로부터 다음 식(5-4)로부터 구할 수 있다.

$$Q = \Delta T_{AB} \times C_p \dots \dots \dots (5-4)$$

여기서  $\Delta T_{AB}$ 는  $\Delta T_{AB,S} \times \phi$  이므로 (5-4)식은 (5-5)식과 같이 된다.

$$Q = \Delta T_{AB,S} \times \phi \times C_p \dots \dots \dots (5-5)$$

여기에서  $\Delta T_{ABS} = T_{max} - T_0$ 이므로 (5-5)식은 (5-6)식으로 된다.

$$Q = (T_{max} - T_0) \times \phi \times C_p \dots \dots \dots (5-6)$$

여기에서  $T_{max}$  : 최대반응온도

$T_0$  : 발열개시온도

$C_p$  : 시료의 비열(cal/g · °C)

시료의 비열( $C_p$ )은 해당시료의 발열구간에서의 평균온도비열로서 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 구하였다. 위의 식(5-6)을 이용하여 분해열을 구하였을 때 2~3 $\mu$ m ADCA의 경우 35.41kcal/mol, 6.1~7.2 $\mu$ m는 32.94kcal/mol, 14~16 $\mu$ m는 39.44kcal/mol, 그리고 23.75 $\mu$ m일 때 39.98kcal/mol이었다.

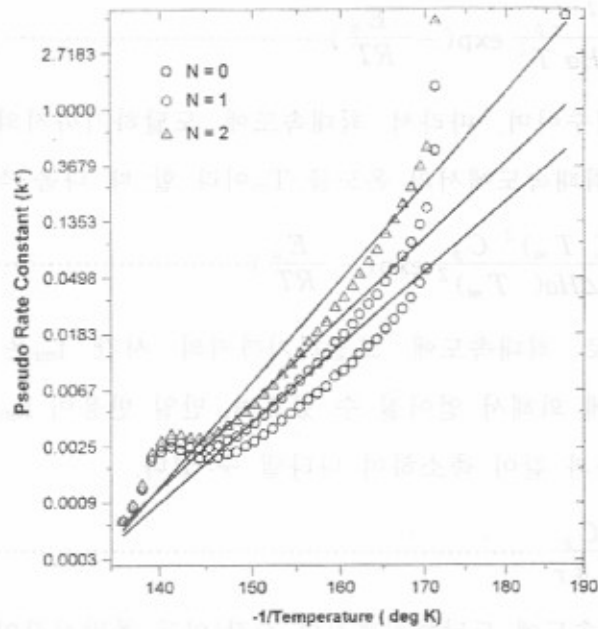
다음에 활성화에너지( $E_a$ )는 [그림 5-14]의 자기발열속도와 온도의 관계를 아레니우스(Arrhenius)형의 반응속도식과 n차 반응을 가정할 경우 식(5-7)에 의해서  $\ln K^*$ 와  $1/T$ 를 도시하여 그 기울기로부터 구할 수 있다. [그림 5-20]은 2~3 $\mu$ m ADCA에 대한 실험결과를

$$\ln K^* = \ln C_0^{n-1} A - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (5-7)$$

$n=0, 1, 2$ 에 대하여  $K^*$ 와  $1/T$ 의 관계를 나타낸 것으로  $n=0$ 을 가정할 경우  $E_a=50.01$ kcal/mol,  $n=1$ 을 가정할 경우  $E_a=54.40$ kcal/mol로 계산되었다(<표 5-8> 참조).

<표 5-8> ADCA 분해열 및 활성화에너지

입도( $\mu$ m)	반응열(kcal/mol)	활성화에너지(kcal/mol)	
		n = 0	n = 1
2~3	35.41	50.01	54.40
6.1~7.2	32.94	58.47	58.53
14~16	39.44	59.45	65.82
23.75	39.98	60.63	68.80



[그림 5-20] ADCA ARC 열분해시 K'대 1/T 곡선

(7) 최대반응속도에 이르기까지의 시간

지금까지의 이론적 근거에 의하여 0차 또는 초기 반응속도를 가정할 경우 단열시스템에 대한 에너지 균형은 식(5-8)과 같이 된다.

$$C_p \left( \frac{dT}{dt} \right) = \Delta H \alpha T^2 \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \dots \dots \dots (5-8)$$

식(5-8)을 정리하면 식(5-9)와 같이 된다.

$$\left( \frac{C_p}{\Delta H \alpha T^2} \right) \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) dT = dt \dots \dots \dots (5-9)$$

식(5-9)에서 열용량과 반응열이 적분영역에 걸쳐 일정하다고 부가적으로 가정할 경우 식(5-9)에 의해 다음 식을 얻을 수 있다.



$$t = \phi + \frac{R T^2 C_p}{E_a \Delta H a T^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (5-10)$$

여기서  $\phi$ 는 정수이며, 따라서 최대속도에 도달하기까지의 시간( $t_{mr}$ )은 식 (5-10)에 의해서 최대속도에서의 온도를  $T_m$ 이라 할 때 다음 식과 같다.

$$t_{mr} = \phi + \frac{R (T_m)^2 C_p}{E_a \Delta H a (T_m)^2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (5-11)$$

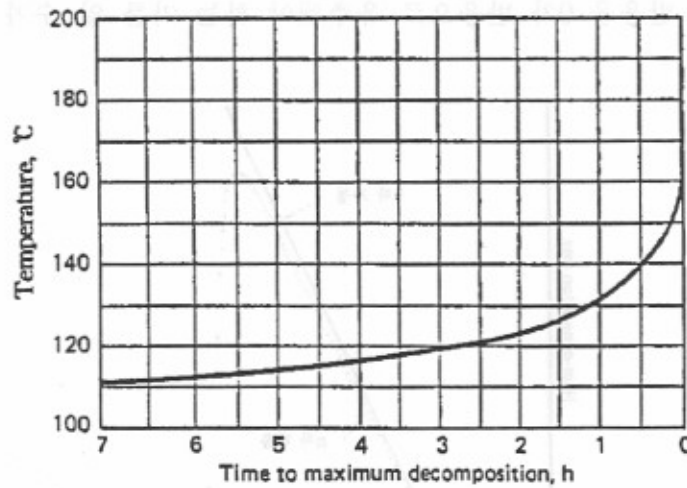
이제 결과적으로 최대속도에 도달하기까지의 시간  $t_{mr}$ 은 식(5-11)과 식 (5-10) 사이의 차에 의해서 얻어질 수 있으며, 만일 반응이  $k_m \geq k_T$ 라고 가정할 경우 그 차는 다음과 같이 축소하여 나타낼 수 있다.

$$t_{mr} = \frac{R T^2 C_p}{E_a \Delta H k_T} \dots \dots \dots (5-12)$$

식(5-12)는 최대속도에 도달하기까지의 시간(이를 폭발시간이라 부른다)을 계산하기 위한 기본식으로서 식(5-12)는 최대속도의 값(즉, 얼마나 빠르거나)을 예언하지는 않지만 화학물질의 온도가 규정되어 있다면 폭발이 어느 정도의 시간이 경과된 후에 일어날 수 있는가를 예측할 수 있다. 식(5-12)의 시간-온도관계가 도시될 때 [그림 5-21]에 나타낸 것과 같은 “Dog leg”곡선이 형성된다<sup>50)</sup>.

폭주상황(예, 중합)에서는 전형적으로 온도제어의 늦은 “slipping away”를 갖는 유도기간(induction period)이 있으며, 그래서 어떤 온도에 도달한 후 반응이 외관상으로 끝나게 된다. 흔히 이 수학적 처리가 오류를 야기할 수가 있다. 단일반응에 대해서는 활성화에너지  $E_a$ 와 단일온도상승과 같은 기본적인 반응속도 파라미터를 측정할 수 있다. 게다가 간단한 반응속도식을 사용함으로써 다양한 조건하에서 이 같은 시스템의 작용을 프로젝트할 수 있다.

그렇지만 그 결과들은 더 복잡한 시스템과 같이 작용하는 가상반응의 유사 반응속도(pseudokinetic) 파라미터를 나타낸다.



[그림 5-21] DBP의 열폭주곡선

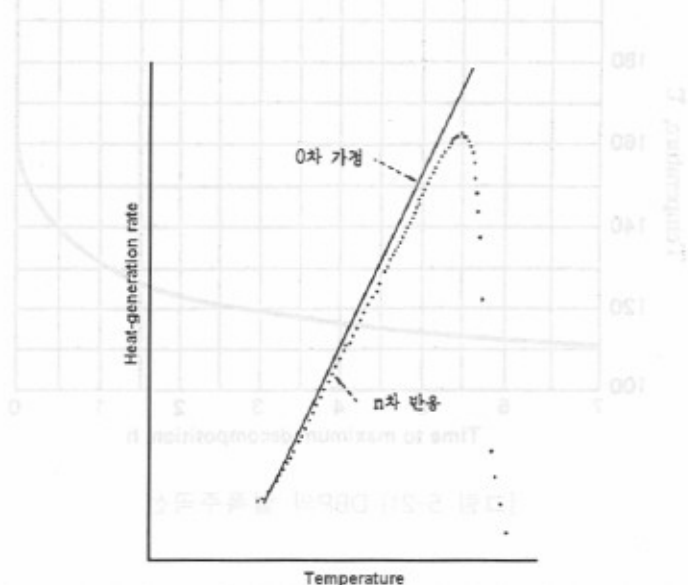
그 파라미터들은 이미 단순한 의미를 갖지 않고 대신에 어떤 상황에서 변할 수 있는 복잡한 것들이라 할 수 있다. 따라서 반응속도이론은 실험적 문제를 단지 뒷받침하는 지침으로서의 역할을 한다. 최대속도에 달하기까지의 시간 ( $t_{mr}$ ) 연구는 열역학적 거동을 프로젝트하기 위한 메카니즘보다는 오히려 동력학(dynamics)을 근거로 한다. 대부분 시스템에 대하여 0차 반응속도 모델의 가정은 동력학적 거동의 훌륭한 근사값을 구하는 데 이용된다.

[그림 5-22]는 1차 분해반응을 나타내는 것으로 비록 자기발열속도가 초기에는 직선으로 나타나지만 그것은 반응물 농도가 감소함으로서 떨어지게 되며 다음의 경우 최대값에 달한다.

$$\frac{E_a}{N} = \frac{R(T_m)^2}{T_{AB} - T_m} \dots\dots\dots (5-13)$$

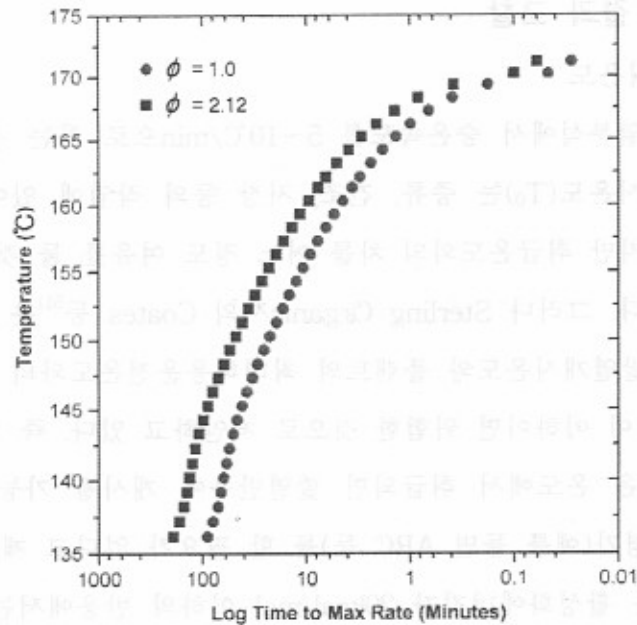
또한 [그림 5-22]로부터 외형적인 만곡(curvature)은 끝지점이 최대속도로서 정의될 때 극적으로 감소된다는 것에 유의해야 한다. 이 경향으로부터  $t_{mr}$  연

구에서 왜  $n$ 차 반응을 0차 반응으로 유추해야 하는가를 알 수가 있다.



[그림 5-22] 0차 반응속도 모델

화학물질은 단열상태로 유지시킬 경우 발열이 개시된 후 어느 정도의 시간이 경과하였을 때 최대반응속도에 이르는가를 아는 것은 매우 중요한 사항 중의 하나이다. [그림 5-17]의 시간에 대한 발열온도곡선에 의하면 최대반응속도는  $2\sim 3\mu\text{m}$  ADCA의 경우 발열개시 192.41분(3시간 12분) 후에  $272.66^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 달하였으며,  $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$  ADCA의 경우 196.44분(3시간 16분) 후에  $501.50^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 달하였다. 또한  $14\sim 16\mu\text{m}$  ADCA의 경우 202.86분(3시간 23분) 후에  $592.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 달하였으며,  $23.75\mu\text{m}$  ADCA의 경우 151.47분(2시간 31분) 후에  $635.00^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 달하였다. [그림 5-23]은  $2\sim 3\mu\text{m}$  ADCA에 대하여 최대반응속도에 이르기까지의 시간( $t_{\text{mr}}$ )과 절대온도의 역수( $1/T$ )를 도시한 것으로 단열조건하에서  $150^\circ\text{C}$ 로 유지하게 되면 10분 이내에 최대반응속도에 이르게 됨을 예측할 수가 있다.



[그림 5-23] ADCA ARC 열분해시 최대반응속도에 이르기까지의 시간( $t_{mr}$ )과 온도(T)의 곡선

그렇지만 이 최대반응속도에 이르기까지의 시간( $t_{mr}$ )도 열보정계수( $\phi$ )의 영향을 받는 것으로 다음과 같은 관계가 성립된다.

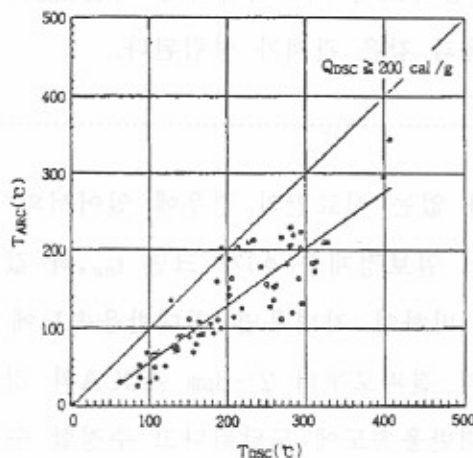
$$t_{mr,s} = \frac{\phi}{t_{mr}} \dots\dots\dots (5-14)$$

여기서  $t_{mr,s}$ 는 용기가 없는 시료만의 경우에 있어서의 시간,  $t_{mr}$ 은 실측된 시간을 의미한다. 따라서 열보정계수( $\phi$ )가 크면  $t_{mr,s}$ 의 값이 적어지게 된다. 즉, 시료용기가 시료량에 비하여 가벼우면 최대반응속도에 이르기까지의 시간이 짧아지게 된다. 이상의 결과로부터 2~3 $\mu$ m ADCA의 경우  $\phi=1.0$ 일 때 150℃ 유지시 5분 이내에 최대반응속도에 도달된다고 추정할 수 있다.

## 라. 열분석 결과 고찰

### (1) 발열개시온도

일반적으로 열분석에서 승온속도를  $5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하는 경우가 많으며 여기서의 발열개시온도( $T_0$ )는 증류, 건조, 저장 등의 작업에 있어 관리온도의 지표가 될 수 있지만 취급온도와의 차를 어느 정도 여유를 둘 것인지는 일률적으로 말할 수 없다. 그러나 Sterling Organic사의 Coates 등<sup>51)</sup>은 자사제품의 간이 발열시험에서 발열개시온도와 플랜트의 최대허용운전온도와의 차가  $100^{\circ}\text{C}$  이상이면 안전하고 이 이하이면 위험한 것으로 제안하고 있다. 즉 발열개시온도( $T_0$ )보다  $100^{\circ}\text{C}$  낮은 온도에서 취급되면 발열반응이 개시될 가능성이 적고, 특히 상세한 위험성평가(예를 들면 ARC 등)를 할 필요가 없다고 제시하였다. 그러나 Hofelish 등<sup>52)</sup>은 활성화에너지가  $20\text{kcal/mol}$  이하의 반응에서는 이  $100^{\circ}\text{C}$ 의 기준이 성립되지 않는다고 지적하고 이 경우는 보다 상세한 시험이 필요하다고 제시하였다. 이에 대하여 Noriaki Tanaka 등<sup>53)</sup>이 활성화에너지가  $200\text{cal/g}$  이상인 비교적 위험성이 높은 물질에 관해서 실험한 결과([그림 5-24] 참조)에 의



[그림 5-24] 시차주사열량계(DSC)에서의  $T_0$ 와 가속속도열량계(ARC)에서의  $T_0$ 의 상관관계

하면 시차주사열량계(DSC)에서의  $T_0$ 와 가속속도열량계(ARC)에서의  $T_0$ 의 상관관계에서 대부분은 100℃의 기준을 만족하고 있지만 100℃ 이상의 차가 생기는 물질도 위험성이 높은 물질이 있어 운전온도와의 차가 상당한 여유가 없는 한 ARC 등의 위험성평가시험을 행하는 것이 적절하다고 제안하였다.

DSC(밀봉셀)을 이용하여 측정한 발열개시온도 및 발열량으로부터 자기반응성 물질의 화재, 폭발위험성을 추정하는 연구를 수행한 森崎, 渡辺, 田中 등<sup>55)</sup>의 결과에 의하면, ADCA는 표준물질로서 70% DNT(dinitrotoluene) 및 80% BPO(benzoylperoxide)를 사용하였을 때 폭굉이나 폭연과 같은 위험성은 없는 것으로 알려지고 있다. 즉, 다음 관계식에서 EP 값이 +를 나타내면 전폭성이 있는 것으로 추정된다.

$$EP = \log Q_{DSC} - 0.38 \log (T_{DSC} - 25) - 1.67(1.77) \dots \dots \dots (5-15)$$

여기에서  $Q_{DSC}$ 는 발열량,  $T_{DSC}$ 는 발열개시온도를 나타낸다.

지금까지 고찰한 결과에 의하면, ADCA의 경우는 DSC에서 승온속도를 10℃/min으로 하고 분위기기체는 헬륨, 시료량을 1.0mg 정도 하였을 때 발열개시온도( $T_0$ )가 190~198℃로서 최대허용 운전온도가 90~98℃ 이하이면 발열반응이 개시될 가능성이 적다고 볼 수 있다. 또한 활성화에너지 값이 50~60kcal/mol( $n=0$ 인 경우) 또는 55~70kcal/mol( $n=1$ 인 경우)로 20kcal/mol 이상 이므로 100℃ 기준은 성립된다고 볼 수 있다.

2~3 $\mu$ m ADCA의 경우  $Q_{DSC}=108.0\text{cal/g}$ ,  $T_{DSC}-25=201.4-25=176.4^\circ\text{C}$ , 그러므로  $EP = \log 108.0 - 0.38 \log 176.4 - 1.67$ 에서  $<0$  값을 나타내므로 전폭성은 없는 것으로 추정된다.

## (2) 발열량

발열량( $Q_{DSC}$ )이 큰 물질은 위험성이 크기 때문에 주의할 필요가 있다. 吉田 등이 국제연합에 제안<sup>54)</sup>한 SC-DSC시험의 결과분석에 의하면  $Q_{DSC}$ 가 72cal/g을

초과하는 물질을 Class 4.1의 자기반응성물질의 대상물질로 하고 있어 72cal/g 이하이면 위험성이 적다고 생각할 수 있다. 그러나 기본적으로 반응열이 모든 물질의 가열에 이용될 경우 단일온도상승이 물질의 부반응개시온도, 발화온도 및 화학장치의 설계온도에 달할 수 있다고 판단된다. 따라서 ADCA의 경우는 그 발열량( $Q_{DSC}$ )이 130cal/g 이상으로서 자기반응성물질의 대상이 될 수 있다.

#### 마. 단일측정

ADCA를 공기 1기압 분위기하에서 자기발열검출감도 0.02℃/min, heat step 온도를 5℃, 그리고 wait time을 15분으로 하여 가속속도열량계(ARC)에서 단일측정하였다. 이들 그림에서 ADCA 입자크기에 대한 영향이 잘 나타나고 있다. 일반적으로 같은 물질일 때, 입자의 크기가 작을수록 표면적이 크므로 발열개시온도는 낮고 활성화에너지는 작아 더 위험하게 된다. [그림 5-14]의 온도에 대한 자기발열속도(SHR) 곡선에 의하면 입도가 작을수록 저온에서 발열이 시작되었으며 최대발열온도도 입도가 작을수록 보다 낮은 온도에서 나타났고, 이 때의 최대자기발열속도는 270~630℃/min으로서 매우 높게 나타났다.

[그림 5-17]에서 보면 발열개시부터 최대자기발열속도(SHR)에 이르기까지의 시간( $t_{mr}$ ) 사이에 단위시간당 평균 1.0~2.0℃/min 발열속도로 온도가 상승하였고 압력도 10~12psi/min 속도로 증가하였다.

<표 5-9> ADCA ARC 열분해시  $t_{mr}$ 에 대한 평균 압력 및 온도 상승속도

입도( $\mu m$ )	$(T_{max}-T_0)^*$ $\Delta T(^{\circ}C)$	$(P_{max}-P_0)$ $\Delta P(psi)$	$(t_{max}-t_0)^*$ $\Delta t(min)$	$\Delta T/\Delta t$ ( $^{\circ}C/min$ )	$\Delta P/\Delta t$ ( $psi/min$ )	비 고
2~3	108.92	864.40	90.76	1.20	9.52	
6.1~7.2	88.27	939.90	91.37	0.97	10.29	
14~16	119.09	741.30	96.6	1.23	7.67	
23.75	138.29	837.00	70.45	1.96	11.88	

\* 열보정계수( $\phi$ )로 보정한 값임

그러나 2~3 $\mu\text{m}$  ADCA의 경우 171.21~187.57 $^{\circ}\text{C}$  온도 구간에서 폭발적인 분해가 일어나 1.2초동안에 16.36 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도가 상승하였고 압력도 123.1psi에서 980.8psi로 857.5psi가 상승하였다. 이 구간에서 자기발열속도도 25.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 272.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 크게 증가하였다. 이와 같은 현상은 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ , 14~16 $\mu\text{m}$ , 23.75 $\mu\text{m}$  ADCA에서도 일어나는 것을 볼 수 있다. 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ ADCA의 경우 1.2초 동안에 172.11~182.14 $^{\circ}\text{C}$ 구간에서 10.03 $^{\circ}\text{C}$  온도상승과 786.0psi의 압력상승이 있었으며 자기발열속도도 123.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 909.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 증가하였다. 14~16 $\mu\text{m}$  ADCA의 경우 2.6초 동안에 173.97~207.67 $^{\circ}\text{C}$ 구간에서 33.67 $^{\circ}\text{C}$  온도상승과 665.8psi의 압력상승이 있었으며 자기발열속도도 1.38 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 592.00 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 증가하였다. 23.75 $\mu\text{m}$ ADCA인 경우 3.6초 동안에 177.40~215.53 $^{\circ}\text{C}$  구간에서 38.13 $^{\circ}\text{C}$  온도상승과 803.4psi의 압력상승이 있었으며 자기발열속도도 3.08 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 635.50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 증가하였다. [그림 5-17]에서 볼 수 있듯이 2~3 $\mu\text{m}$ , 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ , 14~16 $\mu\text{m}$  및 23.75 $\mu\text{m}$  ADCA도 정도의 차이는 있으나 170~200 $^{\circ}\text{C}$  온도구간에서 약 10 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 온도상승과 300~700psi/sec의 압력상승이 일어나는 급격한 분해반응이 일어나는 것을 볼 수 있다.



## 제6장 아조계염료 열안정성평가

### 1. 개 요

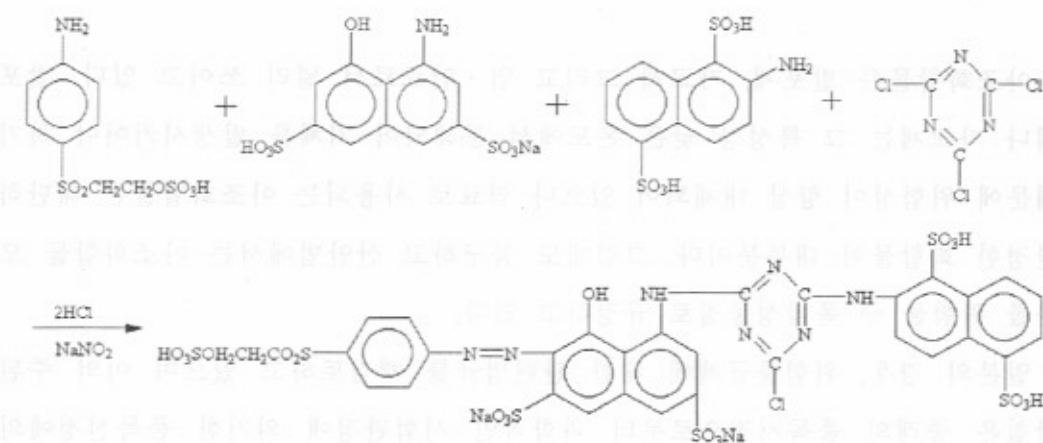
아조화합물은 발포제, 가교제 그리고 염·안료로서 널리 쓰이고 있다. 발포제나 가교제는 그 특성상 낮은 온도에서 분해되어 기체를 발생시키어야 하기 때문에 위험성이 항상 내재되어 있으나 염료로 사용되는 아조화합물은 대단히 안정한 화합물이 대부분이다. 그럼에도 불구하고 산안법에서는 아조화합물 모두를 위험물 중 폭발성물질로 규정하고 있다.

일본의 경우, 위험물규제에 대한 관련법규를 재검토하고 있으며 이의 주된 방침은 종래의 품목지정으로부터 과학적인 시험판정에 의거한 품목선정에의 이행에 있다. 그 결과로서 위험물의 정의를 명확히 하고 위험성을 시험에 의해 판정하려고 하는 경향이 일반화 되어가고 있는 실정이며, 이미 일본 소방법에서는 이 방침에 기초한 개정이 이루어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 열분석장비 및 단열열량계인 가속속도열량계(ARC) 등을 이용하여 사업장에서 생산 중인 아조염료 4종에 대해서 열안정성평가를 실시하여 과학적인 시험판정에 의한 위험물 규제에 대비하고자 한다.

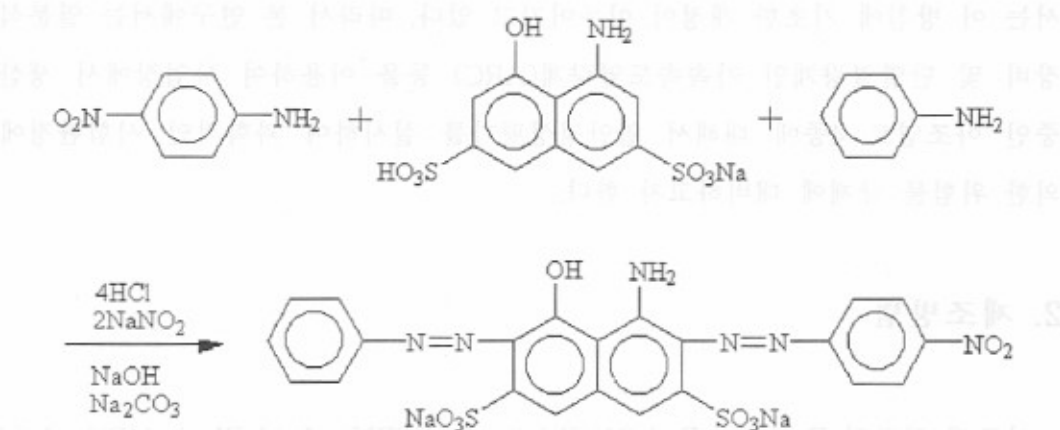
### 2. 제조방법

아조계 염료인 Reactive Red 241(Rifafix Red 3RN), Acid Black 1(Rifa Acid Blue Black 10BN), Acid Red 57(Rifa Acid Fast Red E-BL) 및 Acid Yellow

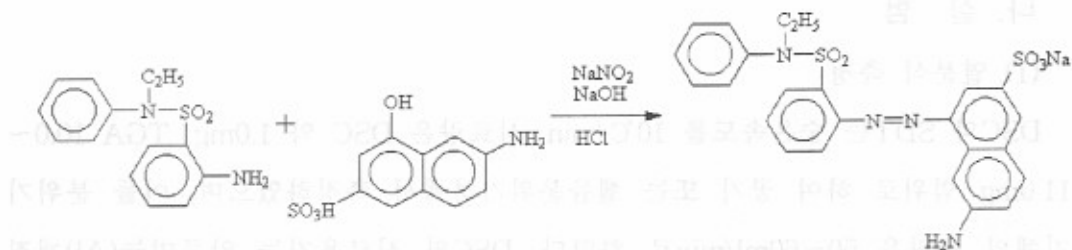
49(Rifa Acid Yellow E-FGL)은 분산→디아조화→커플링→중화 등과 같은 반응공정을 거쳐서 제조되는데 합성반응식은 [그림 6-1], [그림 6-2], [그림 6-3], 그리고 [그림 6-4]와 같다.



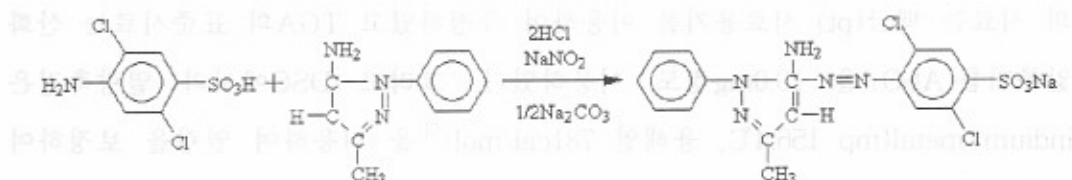
[그림 6-1] Reactive Red 241 합성 반응식



[그림 6-2] Acid Black 1 합성반응식



[그림 6-3] Acid Red 57 합성반응식



[그림 6-4] Acid Yellow 49 합성반응식

### 3. 실험

#### 가. 시료 및 기기

##### (1) 시 료

아조계 염료 Reactive Red 241, Acid Black 1, Acid Red 57 및 Acid Yellow 49 등 4종은 국내 염료전문생산업체 (주)○○에서 생산되는 것을 그대로 사용하였다.

##### (2) 측정기기

시차주사열량측정은 미국 TA Instruments Inc.의 DSC(differential scanning calorimeter) 2910 그리고 열중량분석(TGA)도 TA사의 SDT(simultaneous DTA-TGA) 2960을 사용하였다. 단열측정은 미국 Columbia Scientific Industries(SCI) Co.의 가속속도열량계(accelerating rate calorimeter, ARC)를 사용하였다.

## 나. 실험

### (1) 열분석 측정

DSC와 SDT는 승온속도를  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 시료량은 DSC 약 1.0mg, TGA 10.0~11.0mg 범위로 하여 공기 또는 헬륨분위기하에서 측정하였으며, 이들 분위기 기체의 유량은  $50\sim60\text{ml}/\text{min}$ 로 하였다. DSC의 시료용기는 알루미늄(Al)재질의 hermetic pan을 en-capsulating press기를 이용 밀봉하여 사용하였고, TGA의 시료는 백금(pt) 시료용기를 이용하여 측정하였고 TGA의 표준시료는 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )을 10.0mg정도 이용하였다. 그리고 DSC에서의 열량측정은 indium metal(mp  $156.4^{\circ}\text{C}$ , 융해열  $781\text{cal}/\text{mol}$ )<sup>43)</sup>을 이용하여 열량을 보정하여 사용하였다.

### (2) 단열측정

ARC는 시료량을 1.0g 정도로 하여 공기분위기하에서 초기설정온도  $50^{\circ}\text{C}$ , 종료온도  $400^{\circ}\text{C}$ , 자기발열검출감도(slope sensitivity)  $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , heating step  $5^{\circ}\text{C}$ , 대기시간(wait time) 15분의 조건으로 실험하여 측정하였다. 시료용기(bomb)는 구형(球型) titanium bomb(무게 6.50~6.60g, 내부직경 1.0inch, 내용적 8.6ml, 두께 0.032inch, 내압 4,500psi)를 사용하였다.

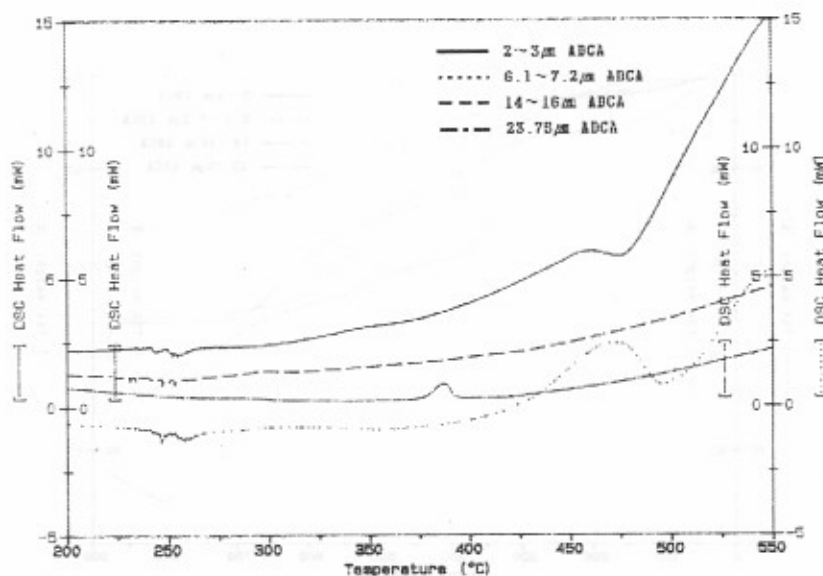
## 4. 결과 및 고찰

### 가. 시차주사열량계(DSC)

아조계 염료 Reactive Red 241, Acid Black 1, Acid Red 57 및 Acid Yellow 49 등 4종을 헬륨 1기압 분위기하에서 승온속도  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 DSC를 이용하여 분석하였을 때의 분해곡선을 [그림 6-5]에 나타내었고 그 결과를 <표

6-1>에 요약하였다.

아조계 염료의 DSC 분석결과에 의하면 발열은 매우 높은 온도인 300~400℃에서 개시되며, 이 때 발생하는 발열열도 2~10cal/g 정도로서 매우 낮아 열분해 위험성은 거의 없는 것으로 생각된다.



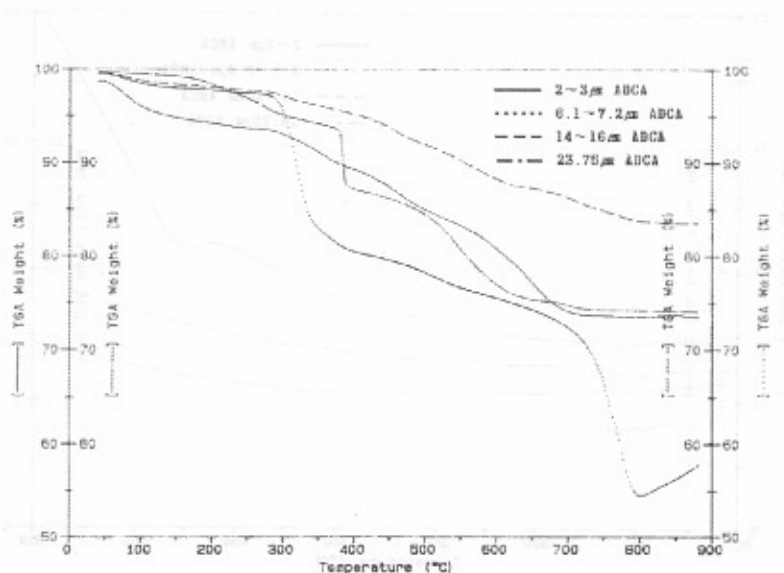
[그림 6-5] 아조계 염료 DSC 열분해 곡선

<표 6-1> 아조계 염료 DSC 측정결과

물 질 명	실험조건	실험 결과			
	시 료 량 (mg)	발열개시온도 $T_o(^{\circ}\text{C})$	발열최대온도 $T_m(^{\circ}\text{C})$	발열종료온도 $T_f(^{\circ}\text{C})$	발 열 량 $Q(\text{cal/g})$
Red 241	1.04	417.81	453.32	465.70	29.67
Black 1	1.00	282.42	295.41	303.10	1.79
Red 57	1.01	427.77	469.57	478.20	11.79
Yellow 49	1.00	377.83	386.87	395.40	8.55

## 나. 열중량측정(TG)

아조계 염료 4종을 각각 질소 1기압 분위기하에서 승온속도를 10℃/min으로 하여 TG 열분해시키었을 때 분해곡선을 [그림 6-6]에 나타내고 그 결과를 <표 6-2>에 요약하였다.



[그림 6-6] 아조계 염료 TG 분해 곡선

<표 6-2> 아조계 염료 열분해(TG) 결과

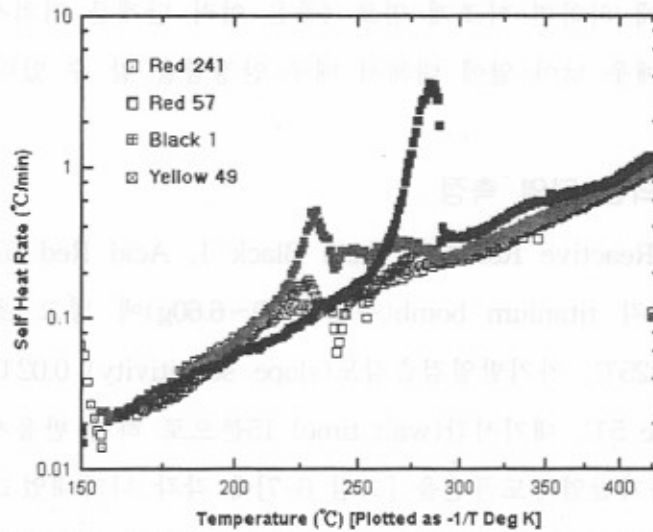
물 질 명	실험조건	실험 결과			
	시료량(mg)	분해 온도(℃) 및 분해율(%)			
Red 241	16.75	281.0 / 5.0	421.7 / 10.0	564.0 / 15.0	723.0 / 25.0
Black 1	12.24	279.1 / 3.0	433.8 / 6.0	628.6 / 12.0	827.5 / 16.0
Red 57	14.02	277.7 / 3.0	340.0 / 17.0	714.0 / 27.0	793.8 / 45.0
Yellow 49	15.27	371.3 / 13.0	391.4 / 15.0	688.7 / 23.0	728.9 / 25.0

TG 분해결과에 의하면 아조계 염료 4종은 여러 단계를 거쳐서 분해가 일어나나 분해율은 매우 낮아 열에 대해서 매우 안정함을 알 수 있다.

#### 다. ARC에 의한 단열 측정

아조계 염료 Reactive Red 241, Acid Black 1, Acid Red 57 그리고 Acid Yellow 49를 각각 titanium bomb(무게 6.50~6.60g)에 넣고 초기설정온도 50℃, 종료온도 425℃, 자기발열검출감도(slope sensitivity) 0.02℃/min, heating step temperature 5℃, 대기시간(wait time) 15분으로 하여 반응시켰었다.

온도에 대한 자기발열속도곡선을 [그림 6-7]에 각각 나타내었고 그 결과를 <표 6-3>에 요약하였다. Red 241은 위의 반응조건에서 898.18분(14시간 58분) 후에 166.83℃에서 발열이 개시되었으며(자기발열속도 0.027℃/min), 발열개시 후 1,079.5분(17시간 59분) 후에 자기발열이 0.125℃/min으로 최대가 되었으며 이 때의 온도는 226.92℃였다. 이 발열은 발열개시 후 1,105.7분(18시간 26분) 후에 230.94℃에서 종료되었으며 상승된 온도는 64.11℃였다. Black 1은 반응시작 549.0분(9시간 9분) 후에 155.81℃부터 발열이 시작되었으며 이 때의 자기발열속도는 0.024℃/min이었다. 발열개시 후 1,477.2분(24시간 37분) 후에 자기발열속도가 0.507℃/min으로 최대가 되었으며 이 때의 온도는 231.94℃였다.



[그림 6-7] 아조계 염료 ARC 열분해시 온도에 대한 자기발열속도곡선

<표 6-3> 아조계 염료 ARC 측정 결과

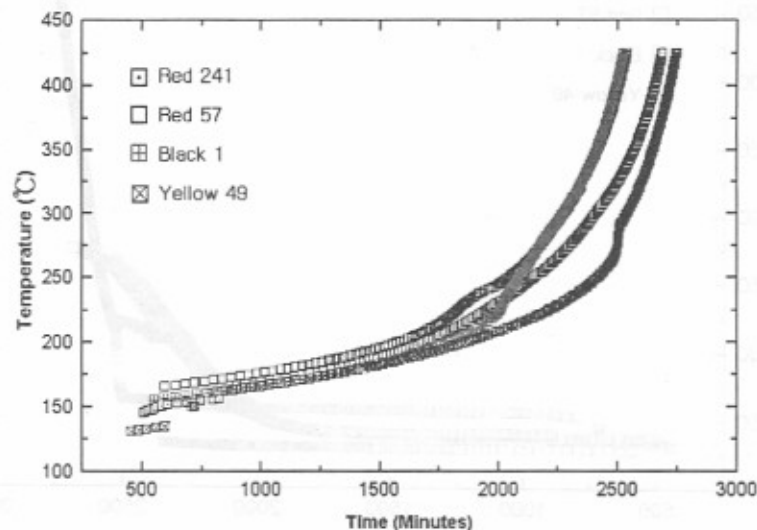
물 질 명	실 험 조 건		실 험 결 과							
	Bomb 무게 (g)	시료 무게 (g)	발 열 개 시		최 대 자 기 발 열			발 열 종 료		단열온도 상승(°C)
			온도 T <sub>0</sub> (°C)	시간 (min)	속도 (°C/min)	온도 T <sub>m</sub> (°C)	시간 (min)	온도 T <sub>f</sub> (°C)	시간 (min)	
Red 241	6.52	1.05	166.83	898.18	0.125	226.92	1,079.5	230.94	1,105.7	64.11
Black 1	6.49	1.04	155.81	549.00	0.507	231.94	1,477.2	239.81	1,502.6	84.00
Red 57	6.52	1.03	165.72	596.02	0.178	228.77	1,257.3	240.83	1,363.9	75.11
Yellow 49	6.60	1.04	160.99	797.54	3.533	286.13	1,708.9	290.06	1,713.3	129.07

이 발열은 발열개시 후 1,502.6분(25시간 3분) 후에 239.81°C에서 종료되었으며 이 발열로 인하여 온도는 84.0°C 상승되었다. Red 57은 반응시작 596.02분(9시간 56분) 후에 165.72°C에서 발열이 시작되었으며 이 때 자기발열속도는 0.025°C/min이었다. 이 발열은 발열개시 1,257.3분(20시간 59분) 후에 228.77°C



에서 자기발열속도가  $0.17807^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 최대가 되었다. 이 발열은 발열개시 후 1,363.9분(22시간 44분) 후  $240.83^{\circ}\text{C}$ 에서 종료되었으며 단열상승온도는  $75.11^{\circ}\text{C}$ 였다. Yellow 49는 반응시작 797.54분(13시간 17분) 후  $160.77^{\circ}\text{C}$ 에서 발열이 개시되었으며 이 때 자기발열속도는  $0.024^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다. 이 발열은 발열개시 1,708.9분(28시간 29분) 후  $286.13^{\circ}\text{C}$ 에서 자기발열속도가  $3.533^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 최대가 되었다. 발열개시 후 1,713.3분(28시간 33분) 후  $290.06^{\circ}\text{C}$ 에서 종료되었으며 단열상승온도는  $129.07^{\circ}\text{C}$ 였다.

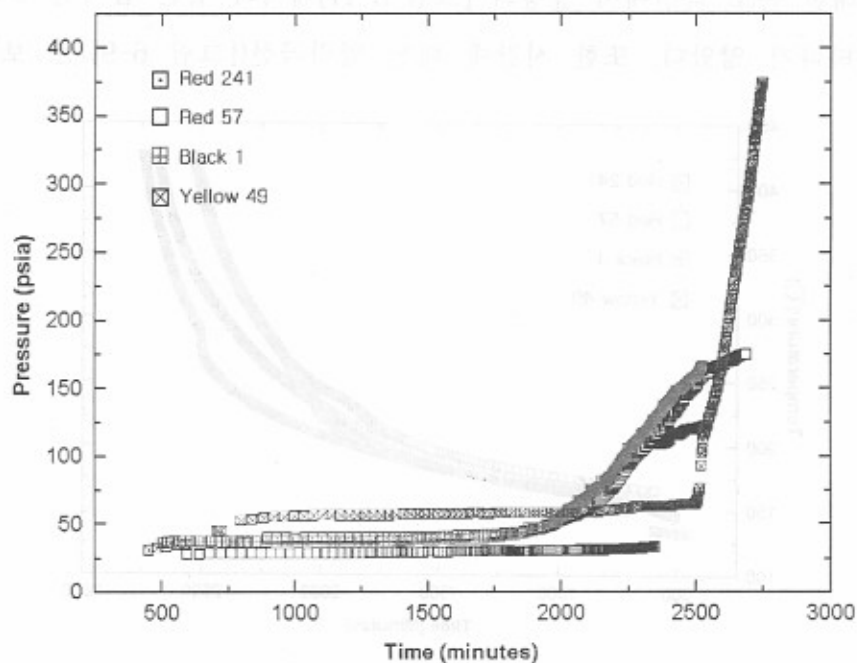
[그림 6-8]은 아조계 염료 4종의 ARC 열분해시 시간에 대한 온도곡선이다. 시간에 대한 온도 곡선에서 앞장의 [그림 5-17]에서와 같은 급격한 온도의 상승은 나타나지 않았다. 또한 시간에 대한 압력곡선([그림 6-9])을 보면 Red



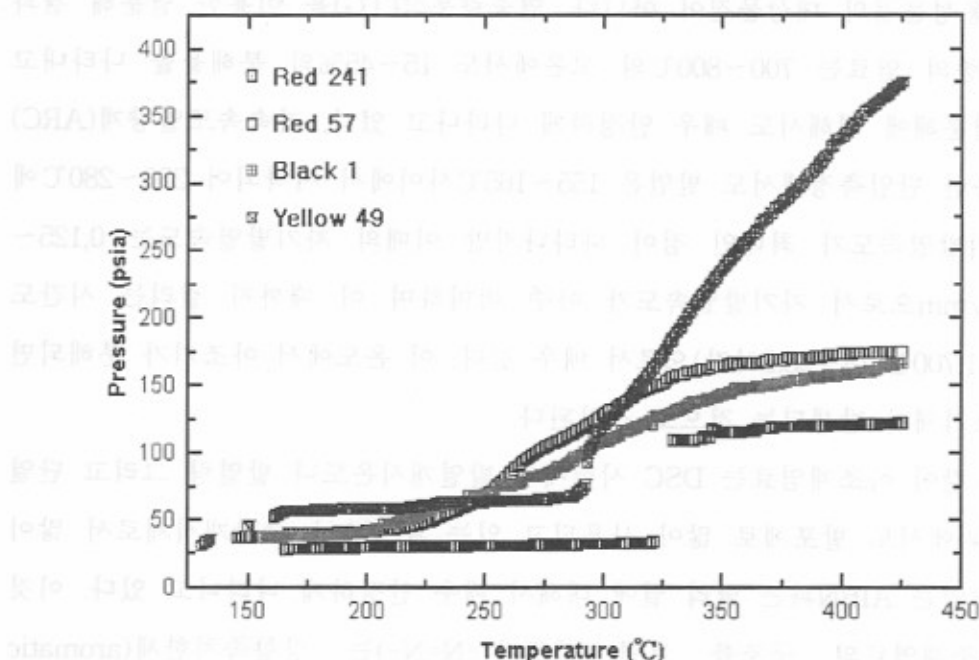
[그림 6-8] 아조계 염료 ARC 열분해시 시간에 대한 온도곡선

241의 경우 발열개시온도인  $166.83^{\circ}\text{C}$ 에서의 압력( $P_0$ )이 39.9psi였으며, 발열이 종료된  $230.94^{\circ}\text{C}$ 에서 52.6psi로 12.2psi 증가되었으나 이후 반응이 종료된

424.91℃에서는 175.0psi였다. Black 1도 Red 241과 거의 유사한 압력상승곡선을 보여주고 있으나, Red 57의 경우 320.67℃에서 329.28℃로 8.71℃가 15.92분 사이에 증가하여 이에 따른 압력이 33.6psi에서 121.3psi로 87.7psi 증가하는 경향이 있었다. Yellow 49의 경우 반응시작 2,516.23분(41시간 56분)까지는 압력이 서서히 증가하였으나 이후 반응이 종료(424.92℃)시 까지 228.94분(3시간 49분) 동안 압력이 70psi에서 370psi로 급상승하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 [그림 6-10] 온도에 대한 압력곡선에서도 나타나고 있다.



[그림 6-9] 아조계 염료 ARC 열분해시 시간에 대한 압력곡선



[그림 6-10] 아조계 염료 ARC 열분해시 온도에 대한 압력곡선

#### 라. 열분석 결과 고찰

아조계염료 Red 471, Red 57, Black 1 및 Yellow 49 등 4종은 대부분 발열 개시온도가 280~420℃이다. 이와 같은 높은 발열개시온도는 Sterling Organic 사의 Coates<sup>51)</sup>가 주장한 발열개시온도와 플랜트의 최대허용운전온도와의 차이가 100℃이상이면 안전하고 그 이하이면 위험하다는 이론으로 볼 때, 아조계염료는 180~320℃가 최대허용운전온도가 된다. 이와 같은 운전온도라면 매우 높은 온도로서 이 물질들은 매우 안정하다고 볼 수 있다. 吉田 등이 국제연합에 제안<sup>54)</sup>한 밀봉셀을 이용한 시차주사열량계(SC-DSC) 시험결과 발열량( $Q_{DSC}$ )이 72cal/g이상이면 이 물질을 자기반응성물질의 대상물질로 하고 있는데, 아조계염료는 시차주사열량계로 측정한 발열량이 1~30cal/g으로서 吉田 등이 제안한

자기반응성물질의 대상물질이 아니다. 열중량분석(TG)을 이용한 열분해 결과 이들 4종의 염료는 700~800℃의 고온에서도 15~45%의 분해율을 나타내고 있어 열분해에 대해서도 매우 안정하게 나타나고 있다. 가속속도열량계(ARC)를 이용한 단열측정에서도 발열은 155~165℃사이에서 시작되어 230~280℃에서 자기발열속도가 최대인 점이 나타나지만 이때의 자기발열속도는 0.125~3.533℃/min으로서 자기발열속도가 아주 미미하며 이 때까지 걸리는 시간도 1,080~1,700분(18~28.3시간)으로서 매우 길다. 이 온도에서 아조기가 분해되면서 질소기체가 발생하는 것으로 생각된다.

이와 같이 아조계염료는 DSC 시험에서 발열개시온도나 발열량 그리고 단열측정결과에서도 발포제로 많이 사용되고 있는 ADCA나 중합개시체로서 많이 쓰이고 있는 AIBN과는 달리 열에 대해서 매우 안정하게 나타나고 있다. 이것은 아조계염료의 구조를 보면 아조기(-N=N-)는 방향족치환체(aromatic substituents)와 연결되어 있어 이 방향족치환체가 아조기(-N=N-)를 전자적으로 안정화시켜줄 수 있기 때문에 같은 아조화합물인 ADCA나 AIBN보다 훨씬 안정하다고 할 수 있다.

## 제7장 결 론

소량 다품종 생산을 주로 하고 있는 정밀화학산업분야 사업장은 대부분 중소규모로 자본과 기술이 영세할 뿐만 아니라 사업장 특성상 새로운 제품의 개발이나 물질의 사용이 끊임없이 이루어지고 있으나 물질 자체의 위험성이나 제조공정 및 설계 등에 대한 안전자료 없이 운전되고 있는 곳이 대부분이기 때문에 화학물질을 제조, 사용, 운반 및 저장시 누출 사고나 증류, 건조동정에서 화재·폭발사고가 끊임없이 발생되고 있다. 앞의 2장의 중대재해 사고 분석에서도 언급한 바와 같이 화학물질의 열분해·발화에 의한 화재·폭발사고는 일반적인 재해와는 달리 막대한 인명피해와 재산상의 손실을 야기하고 주의환경에 심각한 영향을 주는 중대산업사고를 일으키고 있다. 이와같은 중대재해를 예방하기 위해서는 폭발성물질, 발화성물질, 인화성물질 등과 같은 위험화학물질의 물리·화학적 위험성을 사전에 정량적으로 파악해 두는 것이 필요하다. 이를 위해서는 각 사업장에서 제조, 또는 취급하고 있는 물질의 물리·화학적 위험성을 평가하기 위한 시험을 행하고 이미 행하여진 시험결과를 참조하여 폭발 또는 화재의 원인이 되는 물질인가 어떤가, 그 감도는 어느 정도인가, 재해가 발생할 경우에는 어느 정도의 규모가 되는가 등을 사전에 파악할 필요가 있다.

따라서 우리 연구실에서는 화학물질의 열분해·발화 위험성자료를 개발하고 위험성평가 기술을 축적하기 위해서 '96년 톨루엔설펜아미드(PTA), 계면활성제, PVC분산제 등 10종, '97년 발포제 DPT 등 7종, '98년 니트로페닐유도체 3종, '99년 하이드라진유도체 16종에 대한 열분해 위험성평가 연구를 수행하였

다. 금년에도 산안법상 위험물중 폭발성물질로 분류되어 있는 아조화합물중 발포제로서 널리 사용되고 있는 ADCA 4종과 AIBN 그리고 아조계염료 4종 등에 대하여 세계적으로 널리 사용되고 있는 단열형열량계인 가속속도열량계 (ARC), 열분석장치인 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석(TG)장치 등을 이용하여 위험성평가 실험연구를 수행하였는바 실험결과와 기 연구된 결과를 요약하여 정리하면 다음과 같다.

### 1. 입도 2~3 $\mu\text{m}$ , 6.1~7.2 $\mu\text{m}$ , 14~16 $\mu\text{m}$ , 23.75 $\mu\text{m}$ ADCA DSC 열 분석 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

<표 7-1> ADCA DSC 열분석 결과 종합

일련 번호	실 험 조 건				실 험 결 과			
	입도 ( $\mu\text{m}$ )	시료량 (mg)	승온속도 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	분위기기체 (atm)	발열개시 온도, $T_0(^{\circ}\text{C})$	발열최대 온도, $T_m(^{\circ}\text{C})$	발열종료 온도, $T_f(^{\circ}\text{C})$	발열량 Q(cal/g)
1	2~3	0.98	10	헬륨(1)	201.4	229.4	237.0	148.0
2	6.1~7.2	1.04	10	헬륨(1)	203.8	230.3	239.0	149.7
3	14~16	1.06	10	헬륨(1)	204.9	232.6	240.0	145.6
4	23.75	0.98	10	헬륨(1)	206.4	233.9	241.0	143.7
5	6.1~7.2	0.52	2.5	공기(1)	191.8	215.6	224.0	144.6
6	6.1~7.2	0.47	5.0	공기(1)	202.5	225.8	232.7	145.4
7	6.1~7.2	0.53	10.0	공기(1)	205.9	234.4	242.1	156.7
8			5.0	공기(1)	180.0		228.0	137.1
9	6.1~7.2	0.51	5.0	공기(1)	203.0	226.2	233.7	136.4
10	6.1~7.2	0.96	5.0	공기(1)	208.1	226.1	235.5	141.4
11	6.1~7.2	2.07	5.0	공기(1)	214.3	227.7	239.3	150.7

가. 시료량 약 1.0mg, 승온속도 10℃/min, 헬륨(He) 분위기기체하(60ml/min)에서 ADCA는 입자의 크기가 작을수록, 즉 미세한 입자일수록 발열개시온도는 저온측에서 나타났다. 2~3 $\mu$ m ADCA가 201.4℃에서 발열이 개시되었고 23.75 $\mu$ m ADCA는 206.4℃에서 나타났다.

나. ADCA(6.1~7.2 $\mu$ m)를 승온속도 2.5, 5.0, 10.0℃/min으로 변화시켜 DSC 측정시 승온속도가 작을수록 DSC의 발열곡선이 저온측에 나타났다. ADCA는 분해 후에 용해가 일어나는데 비해 AIBN, BPO 등은 용해와 동시에 급격한 분해반응을 일으킨다. 고체상태에서의 분해속도보다 액상에서 분해가 급격하게 일어나 매우 위험하다. 이와 같은 물질로는 트리니트로톨루엔(TNT), 트리니트로벤젠(TNB) 등이 있는데, 이들 물질과 혼합하면 용점을 낮추는 역할을 하여 분해속도가 크게 증가하므로 이들 물질의 혼입에 주의해야 한다.

다. ADCA(6.1~7.2 $\mu$ m) DSC 측정시 승온속도를 2.5~10.0℃/min으로 변화시켰을 때의 발열최대온도( $T_m$ )의 역수와 승온속도( $\alpha$ )의 대수값을 도시하여 얻은 활성화에너지는 37.29kcal/mol이었다.

라. ADCA(6.1~7.2 $\mu$ m)의 시료량을 0.47mg에서 2.07mg으로 증가시켰을 때, 시료량의 증가에 따른 피크의 예리함이나 저온부로의 이동과 같은 현상은 없었다. 이와 같은 실험결과는 S. Morisaki<sup>44)</sup>의 lauroyl peroxide 실험데이터와 대략 일치하는 결과이다.

마. 화학물질 중에는 대기압하에서 기열하면 증발하거나 또는 승화하여 발열이 일어나지 않는 것이 있으나, 분위기기체의 압력을 증가시키면 승화나 증발이 억제되어 발열분해가 일어나는 것이 있다. 이러한 물질들에는 5-클로로-1,2,3-티아디아론(CT), 2-클로로(-3,5-디니트로)피리딘 등이 있다. ADCA도 190~220℃ 부근에서 승화로 생각되는 흡열반응이 있어나므로 밀폐된

용기에 넣어 가열하면 내압이 상승하여 발열분해가 일어날 수 있는 위험성이 있으므로 특별한 주의가 필요하다.

바. ADCA 열분해시 발열량은 분위기기체의 종류에 따라 달라진다. 질소 1기압 하에서는 155.0cal/g으로 공기일 때보다 약 7cal/g이 높게 나타난다. 또한 분위기기체의 압력에 의해 발열량도 달라지는데 공기압력 53kg/cm<sup>2</sup> 하에서 발열량은 439.6cal/g으로 1atm일 때 보다 291.4cal/g이 높게 나타난다. 분위기기체가 질소이고 압력이 53kg/cm<sup>2</sup>일 때 368.3cal/g으로 1atm일 때 보다 213.3cal/g이 더 높게 나타난다. ADCA 발열량의 압력의존성은 분위기기체가 질소일 때 보다 공기일 때가 더 크게 나타나고 있다. 한편 AIBN 경우도 발열량이 분위기기체가 질소일 때(219.2cal/g) 보다 공기일 때(356.5cal/g) 더 크게 나타난다. 분위기기체의 압력이 증가하면 AIBN의 발열량도 크게 증가하는데 분위기기체 압력이 53kg/cm<sup>2</sup>일 때 공기의 경우 741.5cal/g, 질소의 경우 281.3cal/g으로 나타나 분위기기체가 질소일 때 보다 공기일 때 압력의 영향을 더 받는다. 이 외에 발열량은 시료입도가 작을수록 그리고 승온속도가 클수록 발열량이 증가하며 시료량이 증가해도 발열량은 증가한다.

사. 화학물질은 분위기기체의 압력에 따라 발열특성이 달라질 수가 있는데, ADCA의 경우 분위기기체 공기의 압력이 1atm, 18kg/cm<sup>2</sup>, 53kg/cm<sup>2</sup>로 상승되었을 때 발열개시온도는 고온부(220℃)에서 저온부(200℃)로 현저히 이동되었다. 분위기기체의 압력이 증가하면 DSC의 발열개시온도 및 피크온도(최고발열온도, T<sub>m</sub>)가 저온측으로 이동하는 예는 DPT에서도 볼 수 있다. 이것은 분해열의 압력의존성을 나타내는데 이와 같은 현상은 발포제의 분자구조 차이에서 나온 결과이다.



## 2. ADCA 열중량(TG) 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

<표 7-2> ADCA TG 열분석 결과 종합

일련 번호	실 험 조 건			실 험 결 과			
	입도 ( $\mu\text{m}$ )	시료량 (mg)	승온속도 ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	분해온도( $^{\circ}\text{C}$ ) 및 분해율(%)			
1	6.1~7.2	12.39	0.625	157.3 / 0	187.7 / 58	219.5 / 70	260.7 / 95
2	6.1~7.2	12.41	1.25	165.0 / 0	197.4 / 59	227.0 / 70	285.6 / 95
3	6.1~7.2	12.64	2.50	179.4 / 0	217.8 / 60	251.9 / 72	395.3 / 97
4	6.1~7.2	12.25	5.00	186.8 / 0	225.2 / 62	275.8 / 72	328.7 / 97
5	2~3	10.11	10.0	198.5 / 0	229.2 / 66	251.8 / 75	338.1 / 95
6	6.1~7.2	11.41	10.0	205.2 / 2	228.1 / 66	248.7 / 72	331.9 / 95
7	14~16	11.53	10.0	209.7 / 0	227.1 / 68	238.7 / 74	348.1 / 95
8	23.75	11.61	10.0	209.7 / 0	223.7 / 75	237.4 / 78	348.1 / 95

가. ADCA( $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$ )를 승온속도를  $0.625, 1.25, 2.5, 5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시켜 열중량분석했을 때 승온속도가 작을수록 분해온도는 저온측에 나타난다.

나. ADCA( $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$ )를 분해율을  $60\sim 95\%$  범위로 하여 각 점에서의 승온속도의 대수  $\log \alpha$ 와 절대온도의 역수( $1/T$ )의 관계에서 얻어진 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지( $E_a$ )는 대략 질소 1기압 분위기하에서  $62.7\text{kcal/mol}$ 이었다. 이 결과는 동일조건하에서의 S. Morisaki<sup>45)</sup> 데이터와 일치한다. S. Morisaki<sup>45)</sup>에 의하면 공기 1기압 분위기하에서 ADCA의 활성화에너지는  $41.5\text{kcal/mol}$ 로서 질소일 때 보다 훨씬 작다.

다. ADCA의 활성화에너지는 분위기기체가 공기일 때는 분위기기체의 압력의 영향을 거의 받지 않으나 분위기기체가 질소일 때는 압력이  $53\text{kg}/\text{cm}^2$ 일 때  $39.1\text{kcal/mol}$ 로서 훨씬 작아진다. 이와는 반대로 AIBN의 경우 분위기기체가 공기일 경우, 압력이 1기압일 경우 활성화에너지는  $82.3\text{kcal/mol}$ , 압력이  $53\text{kg}/$

cm<sup>3</sup>일 경우 74.9kcal/mol로서 약 7.4kcal/mol 정도 낮게 나타나고 있다. 분위기체가 질소일 경우 압력이 1기압일 경우 44.8kcal/mol, 53kg/cm<sup>3</sup>일 경우 34.3kcal/mol로서 약 10kcal/mol 정도 53kg/cm<sup>3</sup>일 때가 더 높게 나타난다.

라. ADCA의 경우 분위기체가 공기일 경우에는 활성화에너지가 분위기체 압력의 영향을 받지 않으나 AIBN의 경우에는 분위기체가 질소뿐만 아니라 공기일 때도 압력의 영향을 받아 활성화에너지는 압력이 높을수록 작아지고 있다. 또한 AIBN의 활성화에너지는 동일조건하에서 공기일 때보다 질소일 때가 보다 작은 값을 갖는다. 이로부터 ADCA, 또는 AIBN 열분해시 활성화에너지는 분위기체의 종류 및 압력 모두에 의존하는 것을 알 수 있다.

마. ADCA 시료입자의 크기가 작을수록 TG 분해곡선은 저온측에 나타난다. 이와 같은 결과는 DSC의 경우와 일치하는 경향을 나타내고 있다.

### 3. ADCA ARC 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

<표 7-3> ADCA 입도별 ARC 열분석 결과 종합

구 분	A D C A			
	2~3 $\mu\text{m}$	6.1~7.2 $\mu\text{m}$	14~16 $\mu\text{m}$	23.75 $\mu\text{m}$
발열개시시간 <sup>1)</sup>	7시간 25분	9시간 28분	8시간 28분	8시간 37분
발열개시온도(°C)	136.19	141.08	150.96	151.21
최대반응속도도달시간 <sup>2)</sup>	3시간 12분	3시간 16분	3시간 23분	2시간 31분
	(1시간 31분) <sup>3)</sup>	(1시간 31분)	(1시간 37분)	(1시간 10분)
최대자기발열온도(°C)	187.57	182.14	207.67	251.53
최대자기발열속도(°C/min)	272.66	501.50	592.00	635.00
최대발생압력(psi)	896.7	974.6	766.4	860.1
최종단열온도(°C)	210.73	210.66	222.71	233.86
	(292.73)	(290.68)	(301.64)	(328.91)
단열온도상승	73.84	69.58	71.75	82.65
	(156.54)	(149.60)	(150.68)	(177.70)
반응열(kcal/mol)	35.41	32.94	39.44	39.98
활성에너지 (n=1)	50.01	58.47	59.45	60.63
(kcal/mol) (n=2)	54.40	58.53	65.82	68.80

1) 반응 시작 후 발열개시까지 소요된 시간

2) 발열개시 후 최대자기발열속도에 도달하기까지 시간

3) : ( )값은  $\phi=1.0$ 으로 보정한 값

2~3 $\mu\text{m}$  :  $\phi=2.12$

6.1~7.2 $\mu\text{m}$  :  $\phi=2.15$

14~16 $\mu\text{m}$  :  $\phi=2.10$

23.75 $\mu\text{m}$  :  $\phi=2.15$

가. 발열개시온도( $T_0$ )는 136~151°C로서 시료입도가 작을수록 보다 낮은 온도에서 발열이 시작되는데 이와 같은 결과로부터 ADCA의 입도가 작을수록 발열반응이 일어나기가 용이하다는 것을 알 수 있다.

- 나. 최대자기발열속도( $SHR_{max}$ )는  $270\sim 630^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 매우 크게 나타나 반응이 매우 격렬하게 진행됨을 알 수 있고, 최대자기발열속도를 나타내는 온도 (최대반응온도)는  $182\sim 215^{\circ}\text{C}$  구간에서 나타나는데 입도가 작을수록 낮은 온도쪽에서 나타난다.
- 다. ADCA 단열분석시 발열이 시작된 후 자기발열속도가 최대가 되는 최대반응속도에 도달하기까지 시간은 약 2시간 30분~3시간 20분 정도 소요되는데, 열보정계수( $\phi$ ) 값으로 보정시 1시간 10분~1시간 30분만에 최대반응속도에 도달되어 비교적 빠르게 도달되었다. 만약 단열조건하에서  $150^{\circ}\text{C}$ 를 유지하게 되면 10분이내에 최대반응속도에 이르게 된다.
- 라. 최종단열온도는 실험값이  $210\sim 230^{\circ}\text{C}$ 이었다. 열보정계수( $\phi$ )를 이용하여 보정하였을 때  $290\sim 330^{\circ}\text{C}$ 로 상승되었다. 또한 ADCA시료 약 1.0g 정도가 단열분해되었을 때 발생된 열에 의하여  $70\sim 82^{\circ}\text{C}$ 의 온도상승이 있었고, 이 실험값을 열보정계수( $\phi$ )를 이용하여 보정하였을 때  $150\sim 177^{\circ}\text{C}$  정도의 단열온도상승이 있었다.
- 마. 발열개시부터 최대자기발열속도( $SHR_{max}$ )에 도달하기까지 평균  $1.0\sim 2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  속도로 상승하였고,  $10\sim 12\text{psi}/\text{min}$  속도로 압력이 상승하였다. 그러나 입도의 차이에 따라 정도의 차이는 있으나  $170\sim 200^{\circ}\text{C}$  온도구간에서 약  $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 아주 빠른 온도상승과  $300\sim 700\text{psi}/\text{sec}$ 의 짧은 시간내에 매우 큰 압력상승이 일어나는 급격한 분해반응구간이 있었다. 이와 같은 폭주반응도 시료 입도가 작을수록 보다 낮은 온도에서 시작되었다.
- 바. 반응열은  $35\sim 40\text{kcal}/\text{mol}$  정도였으며, 아레니우스형의 반응속도식에서  $\ln K^*$ 와  $1/T$ 를 도시하여 그 기울기로부터 구한 활성화에너지( $E_a$ )는 이 분해반응을 0차 반응( $n=0$ )으로 진행된다고 가정했을 때  $50\sim 60\text{kcal}/\text{mol}$ 로 나타났으며 1차 반응( $n=1$ )으로 진행되었을 경우  $54\sim 68\text{kcal}/\text{mol}$ 이었다.

4. 아조계염료 Red 241, Black 1, Red 57 및 Yellow 49에 대한 열분석 결과는 다음과 같다.

가. DSC 측정에서 발열개시온도는  $280\sim 420^{\circ}\text{C}$ 로서 Coates<sup>51)</sup>가 제시한 플랜트의 최대허용온전온도가  $180\sim 320^{\circ}\text{C}$ 로 매우 높아 이 물질들은 안정하다고 볼 수 있다.

나. DSC 측정결과 발열량은  $1\sim 30\text{cal/g}$ 으로서 발열량이  $70\text{cal/g}$  이하이므로 吉田<sup>54)</sup> 등이 국제연합에 제안한 자기반응성물질 대상이 아니다.

다. 열중량분석(TG)시  $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서도  $15\sim 45\%$ 의 분해율을 나타내고 있어 열분해에 대해서도 매우 안정하다.

라. ARC를 이용한 단일분석에서도 발열은  $155\sim 165^{\circ}\text{C}$  사이에서 시작되어  $230\sim 280^{\circ}\text{C}$ 에서 1차분해가 일어나지만 최대반응속도에 도달시간이  $18\sim 22$ 시간으로 매우 느리게 진행되며 이때의 자기발열속도도  $0.125\sim 3.533^{\circ}\text{C/min}$ 으로 아주 미미하다.

마. 아조화합물 중 염료로 사용되는 물질은 발포제나 가교제로 사용되는 ADCA나 AIBN 등과는 달리 아조기( $-\text{N}=\text{N}-$ )가 전자적으로 매우 안정화되어 있어 열에 대해서도 안정하다고 할 수 있다.

이와 같은 실험결과로 볼 때, 아조화합물 모두를 폭발성물질로 규정하고 있는 산안법에서의 위험물 분류는 위험성평가에 의한 품목지정으로 바뀌어져야 한다고 생각된다.

## 참 고 자 료

1. M. W. Listter and R. C. Garvie, "Sodium Dithionate, Decomposition in Aqueous Solution and in the Solid State", Can. J. Chem., 37, 1567, 1959
2. O. V. Deines and G. Elatner, "Über Die Konstitution der Hydroschwefliigen Saure", Anorg. Allg. Chem., 191, 340, 1930
3. L. Bretherick, Brethericks H/B of Reactive Chemical Hazards, 4th ed., Butter-worths, 1990
4. Richard J. Lewis, Sr., Hazardous Chemicals Desk Referance, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, 1990
5. 有機過酸化物グループ編, 有機過酸化物その化学と工業的利用, 化学工業社
6. C. J. Benning, Plastics Foams, John Wiley & Sons Inc., New york, 1969
7. 牧廣, 小坂田薦, Plasticfoam Handbook, pp11~12, 日刊工業新聞社, 1973
8. R. A. Reed, "Modern Blowing Agents", Plastic Progress, 1955, 51, 1956
9. 한국정밀화학총람, CIS, 1998
10. C. H. Ramford, A. D. Jenkins, R. P. Wayne, Trans. Faraday Soc., 56, 932, 1960
11. J. Furukawa, S. Takamori, S. Yamashita, Angew. Makromole. Chem., 1, 92, 1967

12. 上田明, 塩津義信, 永井進, 高分子學會 第21年會講演, 1972
13. D. A. Smith, Makromol. Chem., 103, 301, 1967
14. U.S.P, 3,522,233
15. L. A. Carpino, P. H. Terry, P. J. Crowley, J. Org. Chem., 26, 4336, 1961
16. U.S.P, 3,152,176, 日特公, 昭-38-26,289
17. 日特公, 昭-40-19,094
18. D. H. Hey, J. S. Webs, G. H. Williams, J. Chem. Soc., 4657, 1952
19. K. Yoshino, Y. Ohkatsu, T. Tsuruta. "Study on the Mode of Thermal Decomposition of Several Azo-Type Initiator", Polymer J. V. 9 No., 3. pp 275~278, 1977
20. J. Thiele, K. Heuser, Ann 290, 1, 1896
21. C. G. Overberger, M. T. O. Shaughnessy, H. Shalit, J. Am. Chem. Soc., 71, 2661, 1949
22. A. W. Dox, J. Am. Chem. Soc., 47, 1471, 1925
23. C. G. Overberger, M. B. Berenbaum, J. Am. Chem. Soc., 73, 2618, 1951
24. C. G. Overberger, W. F. Hale, M. B. Berenbaum. A. B. Finestone, J. Am. Chem. Soc., 76, 6185, 1954
25. C. G. Overberger, A. Lebovits, J. Am. Chem. Soc., 76, 2722, 1954

26. C. G. Overberger, H. Bilech, J. Am. Chem. Soc., 73, 4880, 1951
27. U.S.P, 2,666,758, Chem. Abst., 6164, 1954
28. R. M. Hains, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1955, 4256
29. ASTM, Standard Test Method for Thermal Instability of Confined Condensed Phase Systems, E476~72, 1979
30. A. C. Hordijk and J. Verhoeff, Thermochim. Acta., 43, 75, 1981
31. D. I. Townsend, "Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter", Thermochimica Acta, 37, 1-30, 1980
32. G. Lambardi, "For Better Thermal Analysis", International Conference for Thermal Analysis, 1977
33. S. Morisaki and K. Komamiya, Thermochim Acta, 62, 239, 1975
34. C. D. doyle, J. Appl. Polymer Sci., 6, 639, 1962
35. A. W. Coats and R. H. Redfern, Analyst, 88, 906, 1963
36. E. S. Freeman and B. Carroll, J. Phys. Chem., 6, 394, 1958
37. H. Piechota, H. Rohr, Integralschaumstoffe, Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna, 1975
38. Clark-cooper Corp., Cinnaminson, N. J., USA, Technical Bulletin MP-442 "Chemair"
39. European Plastic News 4, pp17~18, 1977



40. Kunststoffe 66, p. 404, 1976
41. R. A. Reed, British Plastics 33, p. 469, 1960
42. H. R. Lasman, Modern Plastics Encyclopedia, pp. 394~402, 1966
43. R. H. Perry and C. H. Chilton, Chemical Engineering Handbook, 5th, ed., 3-111, 1973
44. S. Morisaki, K. Komamiya, M. Naito, "Special Reserch on the Thermal Stability of Reactive Materials", 日本 産業安全研究所資料RIIS-SRR-83-1, pp. 1~97, 1983
45. S. Morisaki, "Thermal Stability and Decomposition Hazard Sponge Blowing Agents, 日本 産業安全研究所資料 RIIS-TN-81-1, pp. 1~12, 1981
46. 정판석, "반응성화학물질의 위험성평가에 관한 연구", 산업안전연구원 화학연 94-2, 15, 1994
47. S. Morisaki, Thermochim, Acta., 47, 85, 1991
48. R. J. Seyler, Thermochim Acta, 39, 171, 1980
49. S. Morisaki, "Thermal Stability and Decomposition Hazard of Sponge Blowing Agent", RIIS-TN-1, 1981
50. D. W. Smith, "Runaway Reaction and Thermal Explosion", Chemical Enginee-ring, pp. 79~84, 1982

51. C. G. Coates and Riddel, Chemistry and Industry, 7, 84, 1981
52. T. C. Hofelish and R. C. Thomas, "International Symposium on Runaway Reactions", 74, 1989
53. 田中 則章, 菊池 武史, "化学プロセスの 安全性評価技術-反応性化学物質 熱安全性評価技術", 化学工学, 57, 6, 426, 1993
54. United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods:ST/SG/AC, 10/C, 4/R., 10 April, 1991
55. 吉田 忠雄, 田村 昌三 編著, "反応性化学物質と 火工品の 安全" 大成出版社, 1988

## 부 록

I. 발포제 ADCA ARC 측정 결과 .....	133
II. 아조화합물 안전자료 요약 .....	145

## I . 발포제 ADCA ARC 데이터

## 목 차

1. ADCA( $2 \sim 3\mu\text{m}$ ) .....	137
2. ADCA( $6.1 \sim 7.2\mu\text{m}$ ) .....	139
3. ADCA( $14 \sim 16\mu\text{m}$ ) .....	141
4. ADCA( $23.75\mu\text{m}$ ) .....	143

## 1. ADCA(2~3 $\mu$ m)

### 가. 열보정 계수( $\phi$ )

- (1) 시료무게( $M_s$ ) : 1.01g
- (2) 시료비열( $C_s$ ) : 1.89cal/g · °C
- (3) 용기(bomb) 무게( $M_b$ ) : 21.35g(Hast-C)
- (4) 용기비열( $C_b$ ) : 0.10cal/g · °C(Hast-C)
- (5) 열보정 계수( $\phi$ ) 계산 :

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{21.35 \times 0.10}{1.89 \times 1.01} = 2.12$$

### 나. 실험조건

- (1) start temperature : 50°C
- (2) end temperature : 400°C
- (3) slope sensitivity : 0.02°C/min
- (4) heat step temperature : 5°C
- (5) 기타표준조건

### 다. 실험결과

- (1) 발열개시온도( $T_o$ ) : 136.19°C
- (2) 발열개시온도( $T_o$ )에서 자기발열속도( $SHR_o$ ) : 0.034°C/min

- (3) 발열개시온도( $T_o$ )에서 압력( $P_o$ ) : 32.3psi
- (4) 최대자기발열속도( $SHR_{max}$ )<sub>s</sub> : 272.66°C/min
- (5) 최대자기발열속도에서 온도( $T_{max}$ )<sub>s</sub> : 187.57°C
- (6) 최대자기발열속도에서 압력( $P_{max}$ )<sub>s</sub> : 896.70psi
- (7) 최대자기발열속도에서 압력상승속도  $[(dp/dt)_{max}]_s$  : 15.00psi/min
- (8) 발열개시부터 최대자기 발열속도에 이르기까지 시간( $t_{mr}$ )<sub>s</sub> : 192.41min
- (9) 최종단열온도( $T_f$ )<sub>s</sub> : 210.73°C
- (10) 단열온도상승( $\Delta T_{ab}$ )<sub>s</sub> =  $[(T_f)_s - T_o]$  : 73.84°C

#### 라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도상승( $\Delta T_{ab}$ )

$$\Delta T_{ab} = \phi \cdot (\Delta T_{ab})_s = 2.12 \times 73.84 = 156.54^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도( $T_{ab}$ )

$$T_{ab} = \Delta T_{ab} + T_o = 156.54 + 136.19 = 292.73^\circ\text{C}$$

- (3) 최대자기발열속도에 이르기까지 시간( $t_{mr}$ )

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_s}{\phi} = \frac{192.41}{2.12} = 90.76 \text{ min}$$

- (4) 반응열

$$\begin{aligned} \Delta H &= (C_s) \cdot (\Delta T_{ab}) \frac{\text{mol} \cdot \text{Wt}}{\text{purity}} \\ &= 1.89 \times 156.54 \times 116.08 / 0.97 = 35.41 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

## 2. ADCA(6.1~7.2 $\mu$ m)

### 가. 열보정 계수( $\phi$ )

- (1) 시료무게( $M_s$ ) : 1.04g
- (2) 시료비열( $C_s$ ) : 1.84cal/g · °C
- (3) 용기(bomb) 무게( $M_b$ ) : 22.03g(Hast-C)
- (4) 용기비열( $C_b$ ) : 0.10cal/g · °C(Hast-C)
- (5) 열보정계수( $\phi$ ) 계산 :

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{22.03 \times 0.10}{1.84 \times 1.04} = 2.15$$

### 나. 실험조건

- (1) start temperature : 50°C
- (2) end temperature : 400°C
- (3) slope sensitivity : 0.02°C/min
- (4) heat step temperature : 5°C
- (5) 기타표준조건 :

### 다. 실험결과

- (1) 발열개시온도( $T_o$ ) : 141.08°C
- (2) 발열개시온도( $T_o$ )에서 자기발열속도( $SHR_o$ ) : 0.027°C/min
- (3) 발열개시온도( $T_o$ )에서 압력( $P_o$ ) : 34.80psi



- (4) 최대자기발열속도( $\text{SHR}_{\text{max}})_s$  :  $501.500^\circ\text{C}/\text{min}$
- (5) 최대자기발열속도에서 온도( $T_{\text{max}})_s$  :  $182.14^\circ\text{C}$
- (6) 최대자기발열속도에서 압력( $P_{\text{max}})_s$  :  $974.6\text{psi}$
- (7) 최대자기발열속도에서 압력상승속도  $[(dp/dt)_{\text{max}}]_s$  :  $5.80\text{psi}/\text{min}$
- (8) 발열개시부터 최대자기 발열속도에 이르기까지 시간( $\text{tmr})_s$  :  $196.44\text{min}$
- (9) 최종단열온도( $T_f)_s$  :  $210.66^\circ\text{C}$
- (10) 단열온도상승( $\Delta T_{\text{ab}})_s = [(T_f)_s - T_o]$  :  $69.58^\circ\text{C}$

#### 라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도상승( $\Delta T_{\text{ab}}$ )

$$\Delta T_{\text{ab}} = \phi \cdot (\Delta T_{\text{ab}})_s = 2.15 \times 69.58 = 149.60^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도( $T_{\text{ab}}$ )

$$T_{\text{ab}} = \Delta T_{\text{ab}} + T_o = 149.60 + 141.08 = 290.68^\circ\text{C}$$

- (3) 최대자기발열속도에 이르기까지 시간( $\text{tmr}$ )

$$\text{tmr} = \frac{(\text{tmr})_s}{\phi} = \frac{196.44}{2.15} = 91.37 \text{ min}$$

- (4) 반응열

$$\begin{aligned} \Delta H &= (C_s) \cdot (\Delta T_{\text{ab}}) \frac{\text{mol} \cdot \text{Wt}}{\text{purity}} \\ &= 1.84 \times 149.60 \times 116.08 / 0.97 = 32.94 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

### 3. ADCA(14~16 $\mu$ m)

#### 가. 열보정 계수( $\phi$ )

- (1) 시료무게( $M_s$ ) : 1.02g
- (2) 시료비열( $C_s$ ) : 1.91cal/g  $\cdot$   $^{\circ}$ C
- (3) 용기(bomb) 무게( $M_b$ ) : 21.40g(Hast-C)
- (4) 용기비열( $C_b$ ) : 0.10cal/g  $\cdot$   $^{\circ}$ C(Hast-C)
- (5) 열보정 계수( $\phi$ ) 계산 :

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{21.40 \times 0.10}{1.91 \times 1.02} = 2.10$$

#### 나. 실험조건

- (1) start temperature : 50 $^{\circ}$ C
- (2) end temperature : 400 $^{\circ}$ C
- (3) slope sensitivity : 0.02 $^{\circ}$ C/min
- (4) heat step temperature : 5 $^{\circ}$ C
- (5) 기타표준조건 :

#### 다. 실험결과

- (1) 발열개시온도( $T_o$ ) : 150.96 $^{\circ}$ C
- (2) 발열개시온도( $T_o$ )에서 자기발열속도( $SHR_o$ ) : 0.023 $^{\circ}$ C/min
- (3) 발열개시온도( $T_o$ )에서 압력( $P_o$ ) : 25.10psi

- (4) 최대자기발열속도( $SHR_{max}$ )<sub>s</sub> : 592.00°C/min
- (5) 최대자기발열속도에서 온도( $T_{max}$ )<sub>s</sub> : 207.67°C
- (6) 최대자기발열속도에서 압력( $P_{max}$ )<sub>s</sub> : 766.40psi
- (7) 최대자기발열속도에서 압력상승속도  $[(dp/dt)_{max}]_s$  : 7.58psi/min
- (8) 발열개시부터 최대자기 발열속도에 이르기까지 시간( $t_{mr}$ )<sub>s</sub> : 202.86min
- (9) 최종단열온도( $T_f$ )<sub>s</sub> : 222.71°C
- (10) 단열온도상승( $\Delta T_{ab}$ )<sub>s</sub> =  $[(T_f)_s - T_o]$  : 71.75°C

#### 라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도상승( $\Delta T_{ab}$ )

$$\Delta T_{ab} = \phi \cdot (\Delta T_{ab})_s = 2.10 \times 71.75 = 150.68^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도( $T_{ab}$ )

$$T_{ab} = \Delta T_{ab} + T_o = 150.68 + 150.96 = 301.64^\circ\text{C}$$

- (3) 최대자기발열속도에 이르기까지 시간( $t_{mr}$ )

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_s}{\phi} = \frac{202.86}{2.10} = 96.6 \text{ min}$$

- (4) 반응열

$$\begin{aligned} \Delta H &= (C_s) \cdot (\Delta T_{ab}) \frac{\text{mol} \cdot \text{Wt}}{\text{purity}} \\ &= 1.91 \times 150.68 \times 116.08 / 0.97 = 39.44 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

#### 4. ADCA(23.75 $\mu$ m)

##### 가. 열보정 계수( $\phi$ )

- (1) 시료무게( $M_s$ ) : 1.01g
- (2) 시료비열( $C_s$ ) : 1.88cal/g · °C
- (3) 용기(bomb) 무게( $M_b$ ) : 21.82g(Hast-C)
- (4) 용기비열( $C_b$ ) : 0.10cal/g · °C(Hast-C)
- (5) 열보정계수( $\phi$ ) 계산 :

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{21.82 \times 0.10}{1.88 \times 1.01} = 2.15$$

##### 나. 실험조건

- (1) start temperature : 50°C
- (2) end temperature : 400°C
- (3) slope sensitivity : 0.02°C/min
- (4) heat step temperature : 5°C
- (5) 기타표준조건 :

##### 다. 실험결과

- (1) 발열개시온도( $T_o$ ) : 151.21°C
- (2) 발열개시온도( $T_o$ )에서 자기발열속도( $SHR_o$ ) : 0.038°C/min
- (3) 발열개시온도( $T_o$ )에서 압력( $P_o$ ) : 23.10psi

- (4) 최대자기발열속도( $SHR_{max}$ )<sub>s</sub> : 635.50°C/min
- (5) 최대자기발열속도에서 온도( $T_{max}$ )<sub>s</sub> : 215.53°C
- (6) 최대자기발열속도에서 압력( $P_{max}$ )<sub>s</sub> : 860.10psi
- (7) 최대자기발열속도에서 압력상승속도  $[(dp/dt)_{max}]_s$  : 7.50psi/min
- (8) 발열개시부터 최대자기 발열속도에 이르기까지 시간( $t_{mr}$ )<sub>s</sub> : 151.47min
- (9) 최종단열온도( $T_f$ )<sub>s</sub> : 233.86°C
- (10) 단열온도상승( $\Delta T_{ab}$ )<sub>s</sub> =  $[(T_f)_s - T_o]$  : 82.65°C

#### 라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도상승( $\Delta T_{ab}$ )

$$\Delta T_{ab} = \phi \cdot (\Delta T_{ab})_s = 2.15 \times 82.65 = 177.70^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도( $T_{ab}$ )

$$T_{ab} = \Delta T_{ab} + T_o = 177.70 + 151.21 = 328.91^\circ\text{C}$$

- (3) 최대자기발열속도에 이르기까지 시간( $t_{mr}$ )

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_s}{\phi} = \frac{151.47}{2.15} = 70.45 \text{ min}$$

- (4) 반응열

$$\begin{aligned} \Delta H &= (C_s) \cdot (\Delta T_{ab}) \frac{\text{mol} \cdot Wt}{\text{purity}} \\ &= 1.88 \times 177.70 \times 116.08 / 0.97 = 39.98 \text{ Kcal/mol} \end{aligned}$$

## Ⅱ. 아조화합물 안전자료 요약

## 목 차

1. Azobenzene .....	149
2. Azodicarbonamide .....	150
3. 2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentanenitrile) .....	151
4. Azodiisobutyronitrile .....	152
5. p-Aminoazobenzene .....	153
6. Diethylazodicarboxylate .....	154
7. Pigment orange .....	155

# 1. Azobenzene

## 1. 일반사항

동어어/상품명 : Diphenyldiazene, Azobenzide, Azobenzol, Benzeneazobenzene,  
Diphenyldiimide, Azobisbenzene, Azodibenzene,  
1,2-Diphenyldiazine, Benzofume, Diazobenzene, Phenylazobenzene,

분자식 :  $\text{PhN=NPh}$

CAS No : 103-33-3

EC No : 203-102-5

## 2. 물리·화학적 성질

상태 : 고체(결정체)

색 : 주황~빨간색

냄새 : 없음

분자량 : 182.23

비점(b.p) : 293℃

융점(m.p) : 69℃

증기압 : 1mmHg(103℃)

증기밀도 : -

비중(물=1) : 1.203

용해도 : 에탄올, 에테르에 용해

PH : -

휘발성 : -

## 3. 안정성 및 반응성

반응성 : 상온·상압에서 안정함. 분진/공기 혼합물은 발화하거나 폭발할 수도 있음

금기조건 : 열, 화염, 스파크, 기타 점화원을 피할 것. 혼합금지 물질과의 접촉을 피할 것

혼합금지물질 :

열분해 : 질소 산화물

중합반응 : 중합하지 않음

인화점 : > 143℃

발화점 :

## 4. 취급·저장

현행 법규·규정에 의하여 취급, 저장할 것

밀폐용기에 넣어 환기양호한 서늘하고 건조한 곳에 저장할 것

혼합금지 물질과의 격리할 것



## 2. Azodicarbonamide

### 1. 일반사항

동어어/상품명 : Diazenedicarboxamide, 1,1' -Azobiscarbamide,  
1,1' -Azodiformamide, Azodicarboxylic acid diamide

분자식 :  $(\text{H}_2\text{NCON})_2$

CAS No : 123-77-3

EC No : 204-650-8

### 2. 물리·화학적 성질

상태 : 고체(결정체)

색 : 주황~빨간색

냄새 : 없음

분자량 : 116.08

비점(b.p) : -

융점(m.p) : -

증기압 : -

증기밀도 : -

비중(물=1) : 1.6

용해도 : 알코올에 불용

PH : -

휘발성 : -

### 3. 안정성 및 반응성

반응성 : 열을 가하면 격렬하게 분해될 수도 있음. 밀폐된 용기는 격렬하게 파열될 수도 있음. 분진/공기 혼합물은 발화하거나 폭발할 수도 있음  
금기조건 : 열, 화염, 스파크, 기타 점화원을 피할 것. 온도조절을 권유함.  
혼합금지 물질과의 접촉을 피할 것

혼합금지물질 : 산, 금속염

열분해 : 질소 산화물, 암모니아, 탄소

중합반응 : 중합하지 않음

인화점:

발화점:

### 4. 취급·저장

현행 법규·규정에 의하여 취급, 저장할 것

환기양호한 서늘하고 건조한 곳에 보관할 것. 어두운 곳에 보관할 것

혼합물질과 분리할 것

### 3. 2,2'-Azobis(2,4-dimethylpentanenitrile)

#### 1. 일반사항

동어어/상품명 : 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile),

$\alpha, \alpha'$ -Azobis(dimethylvaleronitrile)

분자식 :  $[\text{CH}_2\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CMe}_2\text{N}]_2$

CAS No : 123-77-3

EC No : 204-650-8

#### 2. 물리·화학적 성질

상태 : 고체(결정체)

색 : 주황~빨간색

냄새 : 없음

분자량 : 116.08

비점(b.p) : -

융점(m.p) : 205~15℃

증기압 : -

증기밀도 : -

비중(물=1) : 1.6

용해도 : 온수 용해, 알코올 불용

PH : -

휘발성 : -

#### 3. 안정성 및 반응성

반응성 : 가연성고체. 열을 가하면 격렬하게 분해될 수도 있음. 분진/공기 혼합물은 발화하거나 폭발할 수도 있음. 밀폐된 용기는 격렬하게 과열될 수도 있음

금기조건 : 열, 화염, 스파크, 기타 점화원을 피할 것. 혼합금지물질과의 접촉을 피할 것. 온도조절을 권유함

혼합금지물질 : 산, 금속염

열분해 : 암모니아, 질소 산화물, 탄소

중합반응 : 중합하지 않음

인화점 : > 143℃

발화점 :

#### 4. 취급·저장

현행 법규·규정에 의하여 취급, 저장할 것, 환기양호한 서늘하고 건조한 곳에 보관할 것

혼합금지 물질과의 격리할 것

## 4. Azodiisobutyronitrile

### 1. 일반사항

동어어/상품명 : Azobisisobutyronitrile, 2,2' Azobis(2-methylpropanenitrile),  
Azobisisobutyronitrile,  $\alpha\alpha'$ -Azobisisobutyronitrile,  
N,N'-Azobis(isobutyronitrile)

분자식 :  $\text{NCCH}_2\text{N}=\text{NCH}_2\text{CN}$

CAS No : 78-67-1

EC No : 201-132-3

### 2. 물리·화학적 성질

상태 : 고체(결정체)

색 : 흰색

냄새 : 없음

분자량 : 164.21

비점(b.p) : -

융점(m.p) :

증기압 : -

증기밀도 : -

비중(물=1) :

용해도 : 유기용제에 용해

PH : -

휘발성 : -

### 3. 안정성 및 반응성

반응성 : 50℃ 이상으로 가열되었을 때 폭발적으로 분해될 수도 있음. 밀폐된 용기는 격렬하게 파열될 수도 있음. 분진/공기 혼합물은 발화하거나 폭발할 수도 있음

금기조건 : 열, 화염, 스파크, 기타 점화원을 피할 것. 온도조절을 권유함.

혼합금지 물질과의 접촉을 피할 것

혼합금지물질 : 가연성물질, 산, 염기, 산화제

열분해 : 시안화물, 질소산화물, 탄소산화물

중합반응 : 중합하지 않음

인화점:

발화점: 64℃(자연발화)

### 4. 취급·저장

현행 법규·규정에 의하여 취급, 보관할 것. 혼합금지 물질과 격리시켜 보관할 것

## 5. p-Aminoazobenzene

### 1. 일반사항

동의어/상품명 : 4-Aminoazobenzene, p-aminodiphenylimide,  
 4-(phenylazo)benzene amine, p-(phenylazo)aniline,  
 4-amino-1,1' azobenzene  
 분자식 :  $C_6H_5N=NC_6H_4NH_2$   
 CAS No : 60-09-3  
 EC No : 200-453-6

### 2. 물리·화학적 성질

상태 : 고체(결정체)	색 : 노란~갈색	냄새 : 없음
분자량 : 197.2	비점(b.p) : $> 360^{\circ}C$	융점(m.p) : $126 \sim 8^{\circ}C$
증기압 : -	증기밀도 : -	비중(물=1) : 1.05
용해도 : 유기용제에 용해	PH : -	휘발성 : -

### 3. 안정성 및 반응성

반응성 : 상온, 상압에서 안정함. 분진/공기 혼합물은 발화하거나 폭발할 수도 있음

금기조건 : 열, 화염, 스파크, 기타 점화원을 피할 것. 온도조절을 권유함.  
 혼합금지 물질과의 접촉을 피할 것

혼합금지물질 : 산화제

열분해 : 질소산화물, 탄소산화물

중합반응 : 중합하지 않음

인화점 : 발화점:

### 4. 취급·저장

현행 법규·규정에 의하여 취급, 보관할 것. 혼합금지 물질과의 격리시켜 보관할 것

서늘하고 건조한 장소에 보관할 것. 밀폐된 용기에 보관할 것

## 6. Diethylazodicarboxylate

### 1. 일반사항

동어어/상품명 : Diazenedicarboxylic acid, diethylester, Azodicarboxylic acid diethylester, Azodiformic acid diethyl ester

분자식 :  $C_2H_5O_2CN=NCO_2C_2H_5$

CAS No : 1972-28-7

EC No : 217-821-7

### 2. 물리·화학적 성질

상태 : 액체

색 : 주황색

냄새 : 없음

분자량 : 174.16

비점(b.p) : 106℃(@13mmHg)

융점(m.p) :

증기압 : -

증기밀도 : -

비중(물=1) : 1.106

용해도 :

PH : -

휘발성 : -

### 3. 안정성 및 반응성

반응성 : 충격, 마찰, 또는 열에 노출되면 폭발할 수도 있음. 100℃ 이상으로 가열되었을 때 폭발적으로 분해될 수도 있음.

금기조건 : 열, 화염, 스파크, 기타 점화원을 피할 것. 온도조절을 권유함.  
혼합금지 물질과의 접촉을 피할 것

혼합금지물질 : 산, 염기, 환원제, 산화제

열분해 : 질소, 탄소산화물

중합반응 : 중합하지 않음

인화점 : > 110℃(scc)

발화점 :

### 4. 취급·저장

현행 법규·규정에 의하여 취급, 보관할 것. 혼합금지 물질과 분리 보관할 것,  
밀폐된 용기에 보관할 것, 냉장 보관할 것

## 7. Pigment orange 5

### 1. 일반사항

동어어/상품명 : 2-naphthalenol, 1-((2,4-dinitrophenyl)azo)-  
1-((2,4-Dinitrophenyl)azo)-2-naphthalenol

분자식 :  $C_{16}H_{10}N_4O_5$

CAS No : 3468-63-1

EC No : 222-429-4

### 2. 물리·화학적 성질

상태 : 고체(분말)

색 : 빨간색

냄새 : 무취

분자량 : 338.30

비점(b.p) : -

융점(m.p) :

증기압 : -

증기밀도 : -

비중(물=1) : 1.6

용해도 :

PH : -

휘발성 : -

### 3. 안정성 및 반응성

반응성 : 상온, 상압에서 안정함. 분진/공기 혼합물은 발화하거나 폭발할 수도 있음

금기조건 : 열, 화염, 스파크, 기타 점화원을 피할 것. 혼합금지 물질과의 접촉을 피할 것

혼합금지물질 : 산화제

열분해 : 질소, 탄소산화물

중합반응 : 중합하지 않음

인화점 :

발화점 :

### 4. 취급·저장

현행 법규·규정에 의하여 취급, 보관할 것.

혼합금지 물질과 분리 보관할 것,

## 아조화합물 열분해특성에 관한 연구

(안전분야 · 연구자료 연구원 2001-7-28)

---

발 행 일 : 2000. 12. 31.

발 행 인 : 원 장 정 호 근

연구책임자 : 책임연구원 김 관 응

발 행 처 : 한국산업안전공단 · 산업안전보건연구원

주 소 : 인천광역시 부평구 구산동 34-4

전 화 : 032) 510-0845

F A X : 032) 518-0867

---

인쇄 : 영진인쇄사 ☎ 02) 734-3713~5