

안전분야 - 연구자료
연구원 2002-12-12
S-RD-I-2002-12-12

유기과산화물의 열분해특성

Thermal Decomposition Characteristics of
Organic Peroxides

한국산업안전공단
산업안전보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 『유기과산화물의 열분해특성』에 대한 최종
보고서로 제출합니다.

2001年 11月 30日

주관연구부서 : 산업안전보건연구원 안전공학연구실

연구책임자 : 책임연구원 김 관 응

요 약 문

1. 과 제 명 : 유기과산화물의 열분해특성

2. 연구기간 : 2001. 1. 1 ~ 2001. 11. 30

3. 연 구 자 : 책임연구원 김관응

4. 연구목적

- 중합개시제, 가교제 등으로 사용되고 있는 유기과산화물은 국내에서 제조, 수입되어 20여종 이상 유통되고 있음
- 유기과산화물은 열, 충격 및 마찰 등에 매우 큰 위험성을 갖고 있어 이를 제조, 운송 및 저장 시 많은 사고가 국내외에서 발생되고 있음
- 열분석장비를 이용한 실험을 통하여 열분해특성 자료를 개발, 사업장에 보급하여 증류, 건조 및 저장 시 안전조건 수립과 물질안전보건자료(MSDS) 작성 등에 활용하고자 함

5. 연구내용

- 유기과산화물 국내 유통량 조사 및 사고 사례 조사
- 유기과산화물에 관한 일반적 사항
- 유기과산화물 위험성 종류 및 평가 시험 방법

- 위험성 평가 실험
- 대상물질 : 벤조일퍼옥사이드(BPO, 95%, 75%, 27%), 다이쿠밀퍼옥사이드(DCP, 98%), 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO, 55%) 등 3종 5품목
- 분석기기 : 시차주사열량계(DSC), 고압시차주사열량계(PDSC), 열중량분석기(TG), 시차열분석기(DTA)
- 열분석 결과 종합 및 고찰
- 결론

6. 활용계획

- 사업장에서 유기과산화물의 제조, 저장, 운송 시 취급기준이나 안전 메뉴얼 작성과 증류나 건조 공정에서 공정안전조건 수립 시 활용
- 평가기술을 축적하여 위험물이나 신규화학물질 등의 위험성평가 및 위험물분류 시험 등에 활용
- 유기과산화물 관련 물질안전보건자료(MSDS) 작성시 활용
- 기술지도원에서 사업장 기술지도 및 교육시 활용

7. 연구개요

국내에서 유통되고 있는 유기과산화물 중 유통량이 많고 위험성이 매우 높은 물질인 벤조일퍼옥사이드(BPO), 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEK PO), 다이쿠밀퍼옥사이드(DCP) 등 3종 5품목에 대해서 열분석(DSC, PDSC, TG,

DTA)을 수행하였다. 이 물질들은 시차주사열분석(DSC) 시, 승온속도가 작을수록 발열곡선은 낮은온도쪽으로 이동하였다. 95% BPO의 경우 106~110℃에서 발열이 시작되어 147~169℃에서 발열이 종료되었으며 107~115℃에서 발열피크가 최대를 나타내었다. BPO 함유량 차이에 의한 발열개시온도(T_o)의 변화는 거의 없었다. 55% MEK PO는 115~140℃에서 발열이 시작되어 180~260℃에서 발열이 종료되었으며 140~165℃에서 발열피크가 최대를 나타내었다. DCP도 승온속도의 변화에 따라 발열개시온도(T_o)는 135~150℃로 나타났고 발열종료온도(T_f)도 190~203℃로 나타나고 있다. 또한 분위기기체(공기, 질소)의 변화나 분위기기체의 압력(0, 41.5kg/cm²G) 변화에도 큰 변화는 없었다. 이와 같은 결과는 이들 과산화물의 열분해 반응이 일어날 용이성은 불활성기체의 존재하나 압력이 고압일 경우라도 크게 변하지 않는다는 것을 나타내고 있다. 그러나, 발열량(Q_{DSC})의 경우 승온속도나 분위기기체의 변화보다는 압력변화에 크게 영향을 받는 것으로 나타나고 있다. 압력이 0kg/cm²G에서 41.5kg/cm²G로 변함에 따라 발열량(Q_{DSC})은 공기 중에서 95% BPO의 경우 326cal/g에서 418cal/g으로, MEK PO의 경우 200cal/g에서 379cal/g으로 그리고 DCP의 경우 200cal/g에서 250cal/g으로 각각 크게 증가하였다. 이 결과는 과산화물의 분해 시의 반응크기는 압력이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 따라서 이 물질들이 밀폐용기에 들어 있을 경우에는 분해폭발 시 더 큰 피해를 줄 수 있다는 것을 알 수 있다. TG분석 결과, BPO는 분해개시후 8~14초 이내에 분해가 95~98% 진행되고 있는데 분해속도는 BPO 함유량 변화에 차이가 거의 없었다. 이와 같은 분해속도로 볼 때 BPO는 온도 상승과 더불어 탈수가 일어나고 동시에 건조분말 상태로 되면서 분해가 폭발적으로 진행되는 것을 알 수 있다. DTA 분석에서도 BPO가 100℃부근에서 용해와 동시에 급격한 발열분해가 일어나는 것을 볼 수 있다. 고체상태에서 분해를 일으키는 발포제 아조다이카본아미드(ADCA)와는 달리 BPO는 용해와 동시에 급격한 발열분해를 일으키는 액체상 분해로 분해위력이 크게 나타나고 있다. 98% BPO는 폭연위험이 있는 것으로 분류하여 각국

에서 특별관리를 하고 있다. DCP의 TG 분석 결과에서는 승온속도가 20℃/min일 때는 분해가 3단계로 진행되나 10, 5, 2.5℃/min에서는 1단계로 분해가 진행되는 것으로 나타나고 있다. DTA를 보면 DCP의 분해는 승온속도 20℃/min에서는 급격하게 진행되는 것으로 알 수 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 급격한 온도상승으로 인한 분해는 폭발적인 분해로 이어져 피해가 더 커질수 있음을 알 수 있다. 활성화에너지(Ea)는 95% BPO 44.9kcal/mol, 55% MEK PO 26.7kcal/mol 그리고 98% DCP 36.0kcal/mol로서 MEK PO의 경우 산이나 알칼리와 같은 혼재금지물질(Incompatible materials)의 혼입 시 활성화에너지가 낮아져 화재·폭발이 일어날 가능성이 매우 크다고 할 수 있다. 또한 60min Half life($t_{1/2}$) 온도는 95% BPO 79.9℃, 55% MEK PO 108.5℃, 98% DCP 132.8℃이었다.

유기과산화물은 물질 그 자체에 의한 위험도 있지만 공정 중에 산화성물질과의 부반응 결과 생성된 미량의 과산화물이 공정내의 어느 부분에 축적되어 일으키는 분해폭발이나 저장 시 햇빛(hv)에 의한 산화에 의해 생성된 과산화물의 폭발과 같은 사고사례도 많이 보고되고 있다. 이와 같이 공정중에 투입된 화학물질이 공정조건과 연관되어 발생할 수 있는 사고에 대해서도 연구가 필요하다고 사료된다.

8. 중심어

유기과산화물, 열분해, 위험성평가, 중합개시제, 가교제, 벤조일퍼옥사이드(BPO), 다이쿠밀퍼옥사이드(DCP), 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO), 시차주사열량계(DSC), 고압시차주사열량계(PDSC), 열중량분석(TGA), 시차열분석(DTA)

목 차

제 1 장 서 론	1
1. 연구목적	1
2. 연구기간	3
3. 연구범위 및 내용	3
제 2 장 유기과산화물의 유통현황 및 사고사례	5
1. 유통현황	5
2. 사고사례	10
3. 사고사례 분석	18
가. 개요	18
나. 폭발상황	19
다. α-SF 제조 프로세스의 개요	19
라. 사고원인 추정	21
마. 재발방지대책	24
제 3 장 유기과산화물의 개요	26
1. 유기과산화물의 분류	27
2. 유기과산화물의 특성	29
가. 성질	29
나. 활성산소량(Active oxygen content)	33

다. 반감기(Half-life)	3
라. 활성화에너지(Activation energy)	3
마. 분해(Decomposition)	2
3. 반응성	3
가. 산(Acid)과의 반응	33
나. 할로젠이온(Halogen ion)과의 반응	3
다. 황화합물과의 반응	34
라. 산소화합물과의 반응	35
마. 인화합물과의 반응	35
바. 질소화합물과의 반응	35
사. 불포화화합물(Olefin)과의 반응	35
아. 방향족화합물(Aromatic compound)과의 반응	6
자. 탄소음이온(Carboanion)류와의 반응	3
차. 염기와의 반응	37
4. 용 도	37
가. 중합개시제	37
나. 경화제(硬化劑)	39
다. 가교제(架橋濟)	39
라. 기 타	40
5. 분 석 법	40
가. 순도와 활성산소량	40
나. 퍼옥사이드(Peroxide)에 함유된 불순물	4
제 4 장 위험성의 종류 및 시험 평가	49
1. 위험성의 종류	49

2. 시험 및 평가	52
가. 분해 또는 연소발생 용이함에 관한 시험	52
나. 분해가 격렬함에 관한 시험	57
다. 폭발성에 대한 시험	59
 제 5 장 벤조일퍼옥사이드(BPO)의 열분해위험성 평가	61
1. 개요	61
2. 제조방법	63
3. 실험	63
가. 시료 및 기기	63
나. 실험방법	65
4. 실험 결과	66
가. 시차주사열분석(DSC)	66
나. 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)	75
5. 결과 고찰	80
가. 발열개시온도	80
나. 발열량	81
다. 저장온도	82
라. 열안정성	83
 제 6 장 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO)의 열분해위험성 평가 ..	90
1. 개요	90
2. 제조방법	93
3. 실험	93
가. 시료 및 기기	93

나. 실험방법	94
4. 실험결과	94
가. 시차주사열분석(DSC)	94
나. 열중량측정(TGA) 및 시차열분석(DTA)	99
5. 결과 고찰	102
가. 발열개시온도	102
나. 발열량	103
다. 저장온도	104
라. 열안정성	104
 제 7 장 다이쿠밀퍼옥사이드(DCP)의 열분해위험성 평가	107
1. 개요	107
2. 실험	109
가. 시료 및 기기	109
나. 실험 방법	109
3. 실험 결과	109
가. 시차주사열분석(DSC)	109
나. 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)	115
4. 결과 고찰	117
가. 발열개시온도	117
나. 발열량	117
다. 저장온도	118
라. 열안정성	119

제 8 장 결 론	122
1. BPO	122
2. MEK PO	124
3. DCP	125
참 고 문 헌	127
부 록	131
I. 시차주사열량분석(DSC)결과 종합	133
II. 열중량 분석(TG)결과 종합	137

제 1 장 서 론

1. 연구목적

오랜 동안의 경험으로부터 조건설정이 표준화되어 있는 석유화학공업과는 달리 정밀화학공업에 있어서는 대상이 되는 공정의 반응조건 등을 제조자 스스로 결정해야 하는 경우가 많다. 또한, 취급하는 화학물질의 위험성평가자료는 물론 물질안전보건자료(MSDS)도 확보되지 않은 상태에서 취급되는 경우가 많아 폭발·화재로 인한 중대재해의 잠재적 위험성이 매우 높은 상태이다.

또한 최근 정밀화학공업에 있어서 두드러진 특징중의 하나는 부가가치가 매우 큰 제품을 소량 다품종으로 생산하고 있으며 이와 더불어 국내에서 생산되거나 취급되고 있는 화학물질의 수도 다종다양하고 그 취급량이 증가하고 있다는 것이다.

환경부의 '98 화학물질 유통량 조사에 의하면, 산업용 화학물질을 취급하고 있는 사업장은 석유정제업 등 26개 업종, 13,051개 업소 이었다. 이들 사업장에서 제조·사용되고 있는 화학물질의 종류, 량 등을 조사한 결과, 이들 사업장에서 '98년에 사용한 산업용 화학물질 량은 234.1백만 톤 이었고 그 종류는 29,283종 이었다. 이중 국내에서 제조(합성, 추출, 정제)되어 유통된 산업용 화학물질은 3,480종에 181.2백만 톤으로 종류는 전체 유통물질의 11.9%이나 유통량은 전체 유통량의 77.4%로 나타났다. 또한 '99년에 노동부 발표에 따르면 국내 MSDS 이행 사업장에서 사용하고 있는 화학물질 중 70% 이상이 혼합물질 형태로 사용되고 있다고 한다. 이와 같은 통계 결과로 볼 때, 국내에서 유통되고 있는 화학물질의 약 77%는 국내에서 합성, 추출, 정제되어 유통되고 있으며 이중 약 70%가 혼합물 형태로 유통되고 있는 것으로 추정되고 있다.

또한 유통되고 있는 단일물질의 약 12%는 반응성화학물질(Reactive chemical), 25%는 유해위험물질(Hazardous chemical)로 추정되고 있으며, 이들 물질이 들어 있는 혼합물질도 위험물질로 취급하여야 하므로 그 수와량은 상당히 많을 것으로 추정된다. 뿐만 아니라, 정밀화학공업의 특성상 소량 다품종 생산에 따른 공정의 잦은 변경에 따른 취급물질이나 공정에 대한 위험성평가가 선행되어 충분한 안전이 확보된 후 생산을 추진하여야 하나 안전이 확보되지 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) 폭발사고(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.

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 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 파악해 둘 필요가 있다. 또한 본 연구보고서 제 2장에서 기술한 메탄올 증류탑 폭발사고에서와 같이 화학물질이 공정조건과 연관되어 발생하는 재해를 방지하기 위해서도 공정에 투입되는 화학물질의 위험성평가는 물론 예상되는 화학반응에 대한 위험성평가가 선행되어 공정의 최적화 조건 수립에 활용될 수 있어야만 한다고 생각된다.

최근의 신규화학물질 및 새로운 기술개발의 발전과 위험물질의 다양화, 이용범위의 확대가 급속히 이루어지고 있으며, 위험물 규제에 관한 재검토가 행정 및 기업으로부터 요청되고 있다. 위험물 규제의 재검토에 대한 주된 의견은, 종래의 화학물질의 구조적인 특성에 의한 위험물질의 지정으로부터 과학적인 위험성 시험 평가에 의한 물질선정, 국제적 적합성, 관련 법규간의 조정 및 산

업기술 진보와의 조화 등을 들 수 있다. 그 결과로서 위험물의 정의를 명확히 하고, 위험성을 시험에 의해 판정하려고 하는 경향이 일반화되어가고 있는 실정이다.

국내에서 유기과산화물은 각종 수지제조 시 중합개시제, 가교제 등으로 주로 사용되고 있으며, 합성수지용이 전체 수요의 90%를 차지하고 있다. 2000년 현재 국내 유기과산화물의 전체 유통량은 약 34여종에 10,000여톤으로 추정되고 있으며 국내에서 25여종 약 5,000톤이 4개 업체에서 생산되고 있고 9종 약 5,000톤이 수입되고 있는 것으로 파악되고 있다. 유기과산화물은 분자내에 과산화기(-OO-)를 갖고 있어 열이나 기계적인 충격, 마찰 등에 매우 위험하나 그 감도와 위력은 구조적인 특성이나 활성산소(Active oxygen, AO)량 등에 따라 다르게 나타나고 있다.

따라서, 본 연구에서는 국내외 여건의 변화와 사업장에서 사용물질에 대한 위험특성자료 개발 요구와 같은 필요성에 따라 국내에서 유통되고 있는 유기과산화물 중에서 유통량이 많고 위험성이 큰 물질을 수집하여 우리 연구원이 보유하고 있는 분석장비를 이용하여 열분해위험성을 평가해 보았다. 연구결과는 제조·운송·저장시 안전한 취급조건 수립은 물론, 증류·건조공정에서 안전운전조건 수립에 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

2. 연구기간

2001. 1. ~ 2001. 11. 30

3. 연구범위 및 내용

유기과산화물과 같은 위험물의 위험성은 크게 열안정성, 착화연소성, 기계적인 안정성 등 3개 항목으로 검토할 수가 있으나 본 연구에서는 취급과정 중 가장 문제점이 되고 있는 열에 대한 위험성 즉, 유기과산화물의 열안성을 중심

으로 연구를 수행하고자 하였다. 열안정성을 조사하는 방법에도 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 가장 일반적으로 활용되고 있는 열분석 방법인 시차주사열량분석(DSC), 고압시차주사열량분석(PDSC), 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)을 이용한 평가방법으로 연구하고자 하였다. 우리 연구원이 보유하고 있는 단일분석장비인 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)는 고장으로 인하여 연구기간 동안 활용할 수 없었으나 추후 ARC를 이용한 연구를 수행할 예정이다.

국내 사업장에서 사용 및 생산되고 있는 유기과산화물중에서 벤조일퍼옥사이드(BPO), 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO), 다이쿠밀퍼옥사이드(DCP)등 3종 5품목을 연구대상물질로 선정하였다. BPO는 국내에서 약 1,200톤이 생산되고 있으며 열이나 기계적인 충격 등에 매우 민감하여 폭발·화재사고가 많이 발생되고 있는 물질이다. MEK PO도 국내에서 약 1,200톤이 제조되고 있으며 열이나 혼재금지물질(Incompatible material)의 혼입시 격렬한 분해반응을 일으키는 것으로 알려지고 있으며, 이와 같은 위험성으로 인한 사고가 국내는 물론 외국에서도 많이 보고되고 있어 연구대상물질로 선정하였다. DCP는 국내에서 약 800톤이 사용되고 있으나 국내에서 생산하지 않고 전량 수입하고 있으며 열분해 위험성이 매우 크고 유통량이 많아 선정하였다.

이들 물질에 대하여 열분해 시 열적인 감도를 나타내는 분해개시온도와 열적인 위력을 나타내는 분해열을 DSC를 이용하여 측정하고 이와 같은 열적감도 및 위력인자의 파괴(purge)가스(분위기기체)의 변화나 파괴가스의 압력 변화에 대한 영향을 평가하여 반응조건수립 시 필요한 자료를 개발하고자 하였다. 또한 TG분석에서 분해온도 및 분해속도를 측정하였으며, 파괴가스의 변화가 분해속도나 분해온도에 미치는 영향에 대하여 평가하여 저장조건수립 등에 필요한 자료를 개발하고자 하였다. 또한 이와 같은 실험결과를 이용하여 급격한 자기발열(Self-heat)이 일어나는 한계온도(Critical temperature) 추정시 필요한 활성화에너지(Ea)나 수지가공업체에서 반응조건 설정 시 필요한 반감기(Half-life), 분해시간, 분해율 등과 같은 열안정성 데이터를 산출하였다.

제 2 장 유기과산화물의 유통 현황 및 사고 사례

1. 유통현황

국내에서 합성수지의 중합개시제로 주로 사용되고 있는 유기과산화물은 그 종류가 매우 다양하며 합성수지의 생산량 및 수요조건에 따라 수요가 좌우되는 품목이다. 유기과산화물은 합성수지용이 전체 수요의 90%를 차지하고 있으며 2000년 현재 국내 유기과산화물의 전체 유통량은 약 34여종에 10,000여톤으로 추정되며 국내에서 25여종 약 5,000톤이 4개 업체에서 생산되고 있고 9종 약 5,000톤이 수입되고 있는 것으로 파악되고 있다(<표2-1> 참조). 국내에서 유기과산화물은 수지와 페인트, 접착제 제조업체 등 여러분야에서 개시제나 경화제 등으로 널리 쓰이고 있다(<표2-2> 참조)^{1~3)}. 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 화비닐(Polyvinylchloride, PVC), 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, LDPE)등의 가교제로 사용되며, 폴리머(Polymer)의 중합개시제로 사용되는 등 불포화폴리에스테르수지(Unsaturated polyester resin, UPR)축매, 첨가제의 역할을 한다.

메틸에틸케톤 퍼옥사이드(Methylethylketone peroxide, MEP PO)는 불포화폴리에스테르수지(UPR)의 축매로 사용되는데 주로 경화제 탱크, 내외장제, 인조대리석, 옥조등 건설관련 용도가 수요의 70%를 차지하고 있어 유통량은 건설경기와 밀접하게 연동되어 있다. 2000년 약1200톤 이상 국내에서 생산하여 시판 및 수출되었다. 벤조일퍼옥사이드(BPO)는 2000년도에 1,200톤을 국내에서 생산하였으며 100톤을 수입하여 사용였다. 국내에서 생산된 BPO는 주로 25%수분이 함유된 75% BPO가 대부분으로 EPS (Expanderable polystyrene)

<표2-1> 국내 유기과산화물 유통현황

2001. 4. 현재

입 하 번호	물 질 명		CAS	유통량 (톤)	제조량 (톤)	수입량 (톤)	순도 (%)
	영 어 명	한 글 명					
1	Benzoyl peroxide	벤조일 퍼옥사이드	94-36-0	1,300.0	1200.0	100	95 75
2	1,1-Bis(t-butyl peroxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane	1,1-비스(터셔리-부틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸시클로헥산	6731-36-8	302.6	4.6	300	90
3	t-Butyl peroxy acetate	터셔리부틸퍼옥시아세테이트	107-71-1	49.2	49.2		50
4	t-Butyl peroxy benzoate	터셔리부틸퍼옥시벤조에이트	614-45-9	348.4	348.4		98
5	t-Butyl peroxy-2-ethyl hexanoate	터셔리부틸 퍼옥시-2-에틸헥산노에이트	3006-82-4	654.7	654.7		98
6	t-Butylperoxy iso propyl carbonate	터셔리부틸 퍼옥시아이소프로필카본네이트	2372-21-6	1.3	1.3		75
7	t-Butyl peroxy pivalate	터셔리부틸 퍼옥시피발 레이트	927-07-1	98.5	98.5		70
8	t-Butyl peroxy neodecanoate	터셔리부틸 퍼옥시네오데칸노에이트	26748-41-0	367.1	367.1		70
9	Cunyl peroxy neodecanoate	쿠밀 퍼옥시 네오데칸노에이트	26748-47-0	166.7	166.7		70
10	Di-2-ethylhexyl peroxy dicarbonate	다이-2-에틸헥실퍼옥시 다이카본네이트	80-43-3	411.8	411.8		70
11	Di-isopropyl peroxy dicarbonate	다이아이소프로필 퍼옥시 다이카본네이트	105-64-8	138.9	138.9		27
12	Di-3-methoxybutyl peroxydicarbonate	다이-3-메톡시부틸 퍼옥시디카본네이트	52238-68-3	26.5	26.5		50
13	Di-3,3,5-trimethyl hexanoyl peroxide	다이-3,3,5-트리메틸헥산노일 퍼옥사이드	3851-87-4	20.5	20.5		75

- 다음페이지 계속 -

인 원 번호	물 질 명		CAS	유통량 (톤)	제조량 (톤)	수입량 (톤)	순도 (%)
	영 어 명	한 글 명					
14	t-Butyl hydroperoxide	다이-터셔리부틸 퍼옥사이드	75-91-2	2,500		2,500	69
15	Cumene hydroperoxide	쿠멘 하이드로퍼옥사이드	80-15-9	300		300	80
16	p-Menthane hydro- peroxide	파라멘탄하이드로퍼옥 사이드	80-47-7	400		400	50
17	Di-t-butyl peroxide	다이-터셔리-부틸 퍼옥사이드	110-05-4	40		40	98
18	Dicumyl peroxide	다이쿠밀 퍼옥사이드	80-43-3	800		800	98
19	Lauroyl peroxide	라우로일 퍼옥사이드	105-74-8	20		20	98
20	t-Butyl peroxy maleic acid	터셔리-부틸 퍼옥시 말레산	1931-62-0	200		200	
21	α,α-Bis(t-butyl peroxy)diisopropyl benzene	α,α' -비스(터셔리- 부틸 퍼옥시) 다이 아이소프 로필 벤젠	25155-25-3	100		100	95
22	Methylethylketone peroxide	메틸에틸케톤퍼옥사이 드	1338-23-4	1200	1200		55

중합개시제로 사용되고 있으며 일부는 수출되고 있다. 98% BPO는 연간 100 ~ 120톤을 수입하여 수용하고 있으며 페인트용 아크릴수지 개시제로 사용하고 있다. 98% BPO는 폭발성을 함유한 물질로서 수입, 유통시 안전문제가 제기되고 있다. 디쿠밀퍼옥사이드(Dicumyl peroxide, DCP)는 케이블용 PE, EPS, EVA 스펀지, 전선용으로 2000년도에 약 800여톤이 수입되어 사용되었다. TBPB(tert-Butylperoxy benzoate)의 국내 수요량은 연간 약 400여톤으로 주로 EPS 중합개시제로서 사용되고 있고 PE, SMC, BMC등에 일부 사용되고 있다.

<표2-2> 국내 유통 유기과산화물 제품 주요용도

일련 번호	물 질 명	제품 상태	순도 (%)	활성산소 량(AO)	용도	포장단위 (PE용기)
1	Benzoyl peroxide	분말	95 75	6.51 4.96	페인트, EPS 중합시제	1kg, 10kg
2	1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane	무색 ~ 노란색 액체	90	9.57	합성수지, 합성고무 가교제, 불포화폴리에 틸렌 중합개시제	20kg
3	t-Butyl peroxyacetate	무색 액체	50	6.0	에틸렌, 스티렌 중합 개시제, 고무, 수지 가교제	15kg
4	t-Butyl peroxybenzoate	무색 ~ 노란색 액체	98	8.08	중합개시제 및 가교제	12kg, 18kg, 24kg
5	t-Butylperoxy-2-ethylhexanoate	"	98 30	7.25	염화비닐 중합개시제 가소제	10kg, 20kg
6	t-Butylperoxyisopropyl carbonate	"	75	6.81	폴리에스테르 가소제	10kg, 20kg
7	t-Butylperoxy pivalate	"	70, 75	6.43	염화비닐, 아크릴레이 트등의 중합개시제	10kg, 20kg
8	t-Butylperoxy neodecanoate	"	70 75	4.59	염화비닐, 아크릴레이 트등의 중합개시제	10kg, 20kg
9	Cumylperoxy neodecanoate	"	70	3.65	에텐, 염화비닐리텐 등의 중합개시제	10kg, 20kg
10	Di-2-ethylhexylperoxy dicarbonate	무색 액체	70	3.23	에텐, 염화비닐리텐 등의 중합개시제	10kg, 20kg
11	Di-isopropylperoxy dicarbonate	무색 ~ 노란색 액체	27 ~ 28	10.0	중합개시제	10kg, 20kg

- 다음페이지 계속 -

일련 번호	물 질 명	제품 상태	순도 (%)	활성산소 량(AO)	용 도	포장단위 (PE용기)
12	Di-3-methoxybutyl peroxy dicarbonate	무 색 ~ 노란색 액체	50	2.72	저온 중합개시제	10kg, 20kg
13	Di-3,3,5-trimethyl hexanoyl peroxide	무 색 ~ 노란색 액체	70	3.82	에틸렌, 염화비닐 저 온중합개시제	10kg, 20kg
14	t-Butylhydroperoxide	액체			MBS 개시제, 불포화 멜라린, 페인트건조제	
15	Cumene hydroperox- ide				ABS용 개시제,	
16	p-Menthane hydope- roxide				합성고무개시제	
17	Di-t-butyl peroxide				에틸렌, 스티렌, 알키 드계수지 가교제	
18	Dicumyl peroxide				고압전선용수지 가교 제	
19	Lauroyl peroxide		98	3.93	아크릴계 모노머,	5kg, 15kg
20	t-Butyl peroxy male- ic acid					
21	α,α-Bis(t-butylper- oxy)diisopropylbenz- ene		95,	8.98	합성수, 합성고무 가교 제	10kg
22	Methylethylketone peroxide	무색 액체	55 ~ 56	10.0	에폭시 경화촉진제, 가소제, 자동차도료용 첨가제	15kg, 20kg

2. 사고사례

열에 의한 열발화·분해위험성, 마찰, 충격에 의한 기계적인 위험성, 다른물질과의 접촉으로 인하여 폭발 등을 일으킬 수 있는 유기과산화물의 유통량은 다른 화학물질에 비하여 적지만 그 위험성이 매우 커서 사고 발생시 인적, 물적인 피해가 매우 크다. 2000년 8월 전남 여수시 여천 석유화학공업단지내 한 유기과산화물 제조업체서 발생한 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(Methylethylketone peroxide, MEK PO) 분해, 폭발사고 시 사망 6명, 부상 19명의 인적피해와 제조공장의 파손, 인근 사업장 설비파손 등 물적피해 수십억원이 발생한 것이 그 대표적인 예이다. Ta-Cheng Ho, Yih-Shing Duh 의 보고⁴⁾에 의하면 타이완에서 1978 ~ 1996사이에 발생한 유기과산화물에 의한 열폭발 사고 10건중에서 4건이 MEK PO에 의한 대폭발사고 이었다고 한다. <표2-3>에 나타나 있는 것과 같이 4건의 MEK PO에 의한 폭발사고로 156명이 부상을 당했으며 55명이 사망하였다.

<표2-4>는 일본, 미국, 등에서 발생한 유기과산화물로 인한 사고 사례⁵⁾로서 합성된 유기과산화물을 재결정, 건조, 배합 그리고 소분하는 과정에서의 사고와 합성된 유기과산화물의 순도를 높이기 위한 재결정 작업 중 원심분리기에서 발화사고가 있고 수분이 함유된 고체의 벤조일퍼옥사이드(BPO) 건조작업 중에 폭발한 사고가 있다. 또한 합성된 유기과산화물을 희석하거나 배합하기 위한 작업 중에 폭발·화재사고가 일어나 인명피해가 발생한 사고가 있다. 유기과산화물로 인한 폭발·화재 사고사례 중 가장 많은 사고사례는 소분(小分)작업 중의 사고로서 주로 혼재금지물질(Incompatible material)과의 접촉에 의한 사고가 대부분이었다. 이외에도 전기스위치 불꽃이나 충격 및 자연분해에 기인된 폭발·화재 사고도 있다. 중합이나 도장작업과 같이 유기과산화물을 취급·사용 중 일어난 사고는 대부분이 취급부주의에 의해 혼재금지물질과의 접촉으로 인해 폭발·화재사고가 발생된 것이다. 저장된 유기과산화물에 의한 사

<표2-3> 유기 과산화물에 의한 열폭발 사고 (타이완)⁴⁾

(1978 ~ 1996)

번호	물 질 명	사고 내용	사고 원인	재해자 수	일 시
1	메틸에틸케톤퍼옥사이드(Methyl-ethylketoneperoxide, MEK PO)	저장중 폭발	열분해	부상:49명 사망:33명	1978. 7
2	쿠밀하이드로 퍼옥사이드(Cummyl-hydro peroxide, CHP)	중합중 폭발	열분해	부상: 3명 사망: 1명	1981. 4
3	메틸에틸케톤 퍼옥사이드(Methyl-ethylketone peroxide, MEK PO)	반응기 폭발	열분해	부상:55명 사망: 5명	1984. 2
4	쿠밀하이드로 퍼옥사이드(Cummyl-hydro peroxide, CHP)	반응기 폭발	열분해	부상: 0명 사망: 0명	1986. 5
5	과산화수소(Hydrogen peroxide, H ₂ O ₂)	저장중 폭발	혼재금지 물질	부상:20명 사망: 0명	1987. 9
6	t-부틸 하이드로퍼옥사이드(t-Butyl-hydroperoxide, TBHP)	저장중 폭발	열분해	부상:19명 사망: 0명	1988. 7
7	유기과산화물	저장용 기폭발	열분해	부상: 0명 사망: 0명	1989. 3
8	유기과산화물	저장중 폭발	열분해	부상: 0명 사망: 0명	1989. 8
9	메틸에틸케톤퍼옥사이드(Methyl-ethylketoneperoxide, MEK PO)	저장중 폭발	열분해	부상: 5명 사망: 7명	1989. 9
10	메틸에틸케톤퍼옥사이드(Methyl-ethylketoneperoxide, MEK PO)	저장중 폭발	외부 화재	부상:47명 사망:10명	1996. 10

<표2-4> 유기과산화물로 인한 사고사례⁵⁾

번호	공정종류	사고개요	재해자수	기타
1 가 나	배합공정	벤조일퍼옥사이드(BPO)배합공정에서 50% 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 균일하게 배합시키려고 배합기에 넣어 회전 혼합중 폭발함	-	일본
		벤조일퍼옥사이드(BPO)의 건조분말을 22%로 희석, 배합하기 위해 배합기에 넣는 작업중 폭발됨	사망 4명 중상 3명	일본
2 가 나	재결정 작업	벤조일퍼옥사이드(BPO) 재결정용 용해포트(pot)의 누설유무를 점검하기위해 스팀을 넣는 순간 용해포트(pot)가 폭발	사망 1명 중상 1명	일본
		벤조일퍼옥사이드(BPO) 조제품(租製品)을 아세톤(acetone)에서 재결정시킨 것을 원심분리기에서 분리작업중 발화하여 벤조일퍼옥사이드 탱크가 폭발함	부상 4명	일본
3 가 나	소분 작업중	건조된 분말상태의 벤조일퍼옥사이드(BPO) 500g이 들어있는 유리병에 유리칼대기를 사용해서 소분(所分) 작업중 계량용 병 하나가 폭발함.	부상 2명	일본
		분쇄공장에서 분쇄희석작업을 하기 위해 용기에 소분하여 일부를 분쇄기에 넣고 스위치를 넣는 순간 벤조일퍼옥사이드(BPO)가 차례로 폭발함. 원인은 스위치 전기 불꽃에 의해 발화·폭발된것으로 추정됨	사망 1명	일본

- 다음페이지에 계속 -

번호	공정종류	사고개요	재해자수	기타
다		벤조일퍼옥사이드(BPO) 분류작업 후 분류된 건조분말을 법랑(琺瑯)에서 꺼내어 양동이에 넣어 작업대에 놓는 순간 돌연 폭발함	-	일본
라		메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO) 55% 회석품을 소분하여 병에 넣고 고무마개를 한다음 방치시켜 놓았던 것이 분해·발화함. 옮겨 담을 때 철제칼대기를 사용하고 용기에 고무마개를 쓴 것이 원인으로 추정됨	-	일본
마		약품공장에서 소분작업중 부근 작업대에 있던 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO) 순품(純品) 약 3kg이 폭발함. 충격 또는 자연분해에 의한 것으로 추정됨	사망 3명	일본
바		메틸에틸케논 퍼옥사이드(MEK PO) 55% 회석품을 kg들이 용기에서 500g들이 병에 소분할 때, 작은병속의 나프텐산코발트 (naphthenic acid cobalt)가 남아 있어 15~20분후 폭발함	-	일본
사		작업원이 철제관중에 들어있는 폴리에틸렌제 작은 병으로부터 55% 회석품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO)를 스포이드로 분취(分取)하여 마네킵수리를 하고 있을 때 돌연 작업병을 넣어둔 철제관으로부터 발화했다. 작은병으로부터 분취(分取)하면서 스포이드의 끝으로부터 떨어진 MEK PO가 철제관의 아래부분에 떨어져 녹슨 철(산화철)과 급격히 반응을 일으켜 발화한 것으로 추정됨	-	일본

- 다음페이지에 계속 -

번호	공정종류	사고개요	재해자수	기타
4	건조공정중	가 고농도의 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 자연통풍 건조중 부근에 있는 예비실 근처에서 폭발이 일어나 건조실, 정제실로 차례차례 폭발함	사망 3명 부상 1명	일본
		나 벤조일퍼옥사이드(BPO) 건조공정실에서 작업중 마찰에 의해 발화하여 건조공정실내에 있는 약 500g에 불이 옮겨 폭발함	중상 1명	일본
5	중합공정중	폴리초산비닐(Poly vinyl acetate) 공장에서 중합포트(pot)에 스텐레스제 깔대기를 사용해서 벤조일퍼옥사이드(BPO)을 넣고 있을 때에 폭발. 원인은 깔대기내에 초산비닐(Vinyl acetate)이 뒤섞이며 감도가 증가하면서 일어남	사망 1명	미국
6	도장작업중	폴리에스테르 수지에 55% 회석품 메틸에틸 케톤 퍼옥사이드(MEK PO)를 가하여 브러쉬(brush) 도장 작업중 정치되어 있는 상태의 폴리에스테르 수지가 들어 있는 갈색병이 돌연 폭발하여 부근에 있던 아세톤에 인화하여 부근으로 불이 퍼짐. 경화촉진제로 사용하는 나프텐산 코발트(Naphthenic acid cobalt)등과 같은 혼재금지물질(Incompatible material)과의 접촉에 기인된 것으로 추정됨	-	일본

- 다음페이지에 계속 -

번호	공정종류	사고개요	재해자수	기타
7	운반중 작업	벤조일퍼옥사이드(BPO)를 11b용기에 넣어 합계 300 1b을 운반중 다른차와 스쳐지나가는 때에 폭발, 부근 집의 창이 파괴됨. 원인은 함께 싣은 물건이 이동하여 스쳐지나갈 때 압축되어 일어남.	-	미국
8	저장관리미비	야적시킨 질화면이 서열(署熱)로 인해 발화, 차례차례 연쇄연소하면서 폭발하여 다량 저장되어 있는 위험물 창고를 소실함. 발화 약 1시간후 창고내에 있던 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO) 55% 희석품이 돌연 팽음과 동시에 대폭발을 일으킴.	사망 19명 부상 11명	일본
나		창고내에 약 1개월 방치되어 있던 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO) 희석품 8kg이 돌연 흰연기를 분출하며 분해. 원인은 병이 파손되고 누설된 것이 충전제에 흡수되 장기간 30°이상의 고온에 놓여 있어 자연분해를 일으킨 것으로 추정됨	-	일본
다		창고내에 약 10일간 저장되어 있던 55% 희석품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO) 16kg이 자연발화하여 창고의 일부를 태움	-	일본
9	취급부주의	열풍 발생로의 열풍 배출구로부터 50cm의 위치에 놓여 있는 상자속의 20ml들이 작은병(잔량 10ml)의	-	

- 다음페이지에 계속 -

번호	공정종류	사고개요	재해자수	기타
10	실험실	55% 희석품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO)가 열기로 인해 압력이 상승하여 코르크 마개를 날려보내고 병에 부착되어 있던 것으로 추정되는 나프텐산 코발트(Naphthenic acid cobalt)와 반응하여 발화함. 이것 이 다른 물질에 계속해서 번져나감		
		500g들이 유리병에 들어있는 건조분말상태의 고농도 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 유리로 된 수퇘으로 집어낼 때 돌연 폭발함. 원인은 스푼의 온도가 높았기 때문으로 추정됨	중상 1명	일본
		화학공장 연구실에서 순품 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO) 100g을 비이커속에 넣고 탈수실험중 폭발함	사망 1명	일본
다		화학공장에서 폐액중에서 분리시킨 메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO) 순품의 가열 안전도 시험을 하던중 촉발함(약 100g)	부상 1명	일본
11	기타	제조공장에서 바닥위에 떨어진 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 비로 쓸어 모을 때 발화된 사고로서 전등의 스위치가 있는 곳에 벤조일퍼옥사이드 분진이 쌓여 발화, 폭발한 사고	-	-

<표2-5> BPO와 다른 물질과의 혼합에 의한 사고사례

번호	물질명	사고내용	참고 문헌
1	아닐린	BPO 1g에 아닐린을 적하시킨후 폭발적인 분해가 일어남	6
2	Charcoal	50℃에서 BPO와 Charcoal의 혼합물이 Charcoal 속에 존재하는 미량의 금속에 의한 분해에 의해 흡(fume)을 발생시키면서 격렬하게 반응함	7
3	Dimethyl sulfide	Dimethyl sulfide에 의해 BPO가 폭발적으로 분해함	8
4	N,N-Dimethyl aniline	고체 BPO에 dimethylaniline을 적하시킬 때 폭발함	9
5	Lithium tetrahydroaluminate	BPO를 Lithium tetrahydroaluminate ether 용액 속에서 환원시킬 때 격렬한 폭발이 일어남	10
6	Methyl methacrylate	Methylmethacrylate(MMA)로 씻은 비이커에 고체 BPO를 넣을 때 부분적인 과열과 발화가 일어남. 강한 산화제로서 radical원(source)인 BPO와 자동산화와 중합반응이 용이하게 일어나는 물질인 MMA와 혼합에 기인함	11

고는 대부분 저장조건이 유기과산화물의 특성을 고려하지 않아 자연분해를 일으켜 폭발·화재사고로 이어지는 사고였다. 또한 유기과산화물 저장소와 다른 건물이나 가연물과의 안전거리 등을 유지하지 않아 주위 화재로부터 연소(延燒)로 유기과산화물 저장소가 대 폭발을 일으켜 19명 사망에 11명이 부상하는 대형참사가 1964년에 일본에서 발생한 사례도 있다. 이외에도 실험실에서의 사고 그리고 누설, 비산물 회수시 마찰, 충격으로 인한 사고 등이 있다. 24건의 사고사례중 13건이 BPO에 의한 사고였으며 11건이 MEK PO에 의한 사고였다. 과산화물의 사고원인 중 큰 부분을 차지하는 것이 혼재금지물질(Incompatible material)과의 접촉에 의한 사고이다. <표2-5>는 BPO와 다른 물질과의 혼합 시 일어난 사고로서 BPO는 일반시약과 혼합시에도 조건에 따라 분해 폭발사고로 이어질 수 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 사고사례를 통해 볼 때 위험성평가에 의한 유기과산화물의 위험특성의 파악 및 과학적인 사고원인 조사를 통한 반복재해의 방지가 매우 중요하다고 볼 수 있다.

3. 사고사례 분석¹²⁾

(주)라이온에서 발생한 메탄올 증류탑 폭발사고에 대하여 吉田忠雄, 中村昌允, 長谷川和俊등에 각종 실험을 통한 원인분석을 실시하여 보고한 내용을 요약한 것으로 향후 중대재해원인조사 시 참고하고자 실었다.

가. 개요

1991년 6월 26일(수) 10시 15분경 일본 (주)라이온 千葉공장 α-SF제조 플랜트에서 신규 계면활성제 《α-SF》 제조공정의 하나인 메탄올 증류탑에서 폭발 사고가 발생하였다. 증류탑은 대파되고 탑벽 파편은 주위 약 900m범위에 비산되고 사망자 2명, 부상자 13명의 인적피해가 발생되었다. 메탄올 증류탑 파괴 및 폭발에 의해 발생된 비산물과 폭풍에 의해 319개소가 파손되었다. 인근 17개 사업장은 폭발에 의해 발생된 비산물에 의해 피해가 발생하였다. 원인물질

은 계면활성제의 표백에 사용된 메탄올(CH_3OH)과 과산화수소(H_2O_2)에 의해 미량 생성된 유기과산화물(Methyl hydroperoxide, CH_3OOH)로 증류탑의 운전 정지 과정에서 공급액의 0.1%부터 수십%의 농도까지 국부적으로 농축되어 열 폭발을 일으키게된 것으로 추정된다.

나. 폭발상황

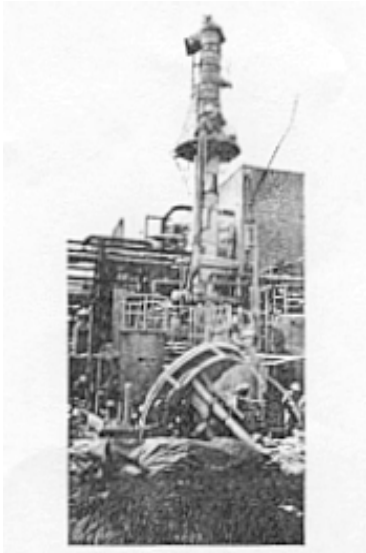
메탄올 증류탑(증류단수 65단)의 운전정지과정에서, 증류탑의 상부(5번째부터 26번째까지 약 7m)에서 폭발사고가 발생했다. 증류탑맨위(탑정)부터 4번째까지의 부분은 지상으로 낙하하고, 5번째 부터 26번째까지가 폭발에 의해 파괴되고([그림1, 2]), 탑벽 파편은 최대 1.3km 반경900m의 범위로 비산되었다. 11번째부터 17번째는 대파되었고, 27번째부터 하부는 남아있었다. 메탄올 증류탑 주위 약 50m범위의 창유리는 모두 파괴되었다. TK충격폭발연구소의 竹田仁一에 의하면 폭발시 발생압력은 폭발중앙부는 160kgf/cm^2 이상 그리고 폭발하부는 110kgf/cm^2 로 추정하고 있으며 TNT 환산당량은 주위의 창유리의 파괴상황으로 볼때 10~50kg으로 추정하고 있다.

다. α -SF 제조 프로세스의 개요

지방산메틸에스테르로부터 α -SF을 제조하는 공정은 슬폰화반응(Sulfonylation), 표백, 중화, 농축(α -SF슬러리로 부터 메탄올 수용액을 분리하는 공정) 및 메탄올 증류공정에 이른다. 아들 공정은 컴퓨터 제어하에 연속 운전되고 있다.

(1) 슬폰화(Sulfonylation)

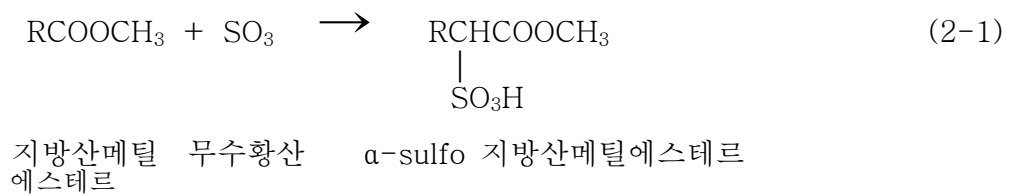
원료유(지방산메틸에스테르)와 무수황산(SO_3)을 일정몰(mol)비로 반응시켜 < α -sulfo 지방산메틸에스테르, 슬폰산>을 제조한다.



[그림2-1] 폭발후의 증류
탑 전경



[그림2-2] 낙하된 증류탑 상부



이 술폰화반응은 에스테르 1mol에 SO₃ 2mol이 부가되어 중간체를 경유하여 진행하기 때문에 에스테르 1mol에 대해서 약 1.2배의 무수황산을 가한다.

(2) 표백

슬폰산은 그 자체의 상태로는 검은색조를 띄고 있으므로 세제원료로서는 사용할수 없어 그 탈색을 하기 위하여 35%과산화수소를 2.5%(슬폰산에 대한 순분말 %)와 메탄올 25%(대 슬폰산)를 동시에 첨가해서 표백한다.

(3) 중화

표백 슬폰산은 가성소다(NaOH)수용액에서 중화되어 α-SF 슬러리로 된다.

(4) 농축

중화슬러리에는 표백공정에서 첨가된 메탄올 및 물이 함유되어 있다. 중화슬러리는 가압하에서 비점 이상으로 가열된후 상압공간에서 섬광(플래시)증발되는것에 의해 α-SF농축액과 메탄올 및 수증기로 분리된다. 증기는 응축되고 약40%의 메탄올 수용액(이하 회수 메탄올로 약칭)으로 된다.

(5) 메탄올 증류

회수 메탄올은 증류탑에 공급되고 정제된 메탄올(이하 정제 메탄올로 약칭)과 물로 분리된다.

라. 사고원인 추정

(1) 원인추정의 결론

회수 메탄올 중에 미량 함유되어 있던 과산화 메탄올(CH_3COOH)이 증류탑의 운전정지 과정에서 증류탑내에 국부적으로 농축되어 고농도액으로 되어 열폭발을 일으킨 것으로 추정된다.

(2) 원인 추정에 이르게 된 경위

조사 초기 단계에서는 회수 메탄올내의 과산화물중에 과메탄올(Peroxyethanol)이 함유되어 있는것으로 추정하여 과산화수소(H_2O_2)나 산소(O_2)가 관여

한 기상폭발(氣相爆發), 액상폭발(液相爆發), 증류탑내에서의 폭발성 유기과산화물 생성에 의한 고상폭발(固相爆發)등의 가능성을 고려하였으나 이것 모두 아니었다. 화재발생 2개월경과후 회수 메탄올 중에 과메탄올(Peroxy methanol)이 1,700ppm 함유되었다는 것을 알았다. 그 과산화물은 비점이 86~89℃로 메탄올과 물의 비점 사이에 있다. 증류 시뮬레이션 결과 조건에 따라서는 증류탑 내에 국부적으로 농축이 일어날 가능성이 있으므로 이후의 원인 추정은 “과메탄올(Peroxy methanol) 농축액상(濃縮液相)의 폭발”의 가능성에 따라 수행하였다. 위험성 평가 결과 순 과메탄올(Peroxy methanol)의 분해시 발열량은 약 1.7kcal/g로 측정되었다. 또한 ARC의 측정 결과 과메탄올(Peroxy methanol)은 농도 상승과 함께 발열속도 및 압력상승속도가 가속도적으로 빠르게 되어 대부분 순식간에 분해하는것으로 평가되었다. 따라서 KHT법에 의한 폭굉계산에 따라 고농도 과메탄올(Peroxy methanol) 용액은 폭굉할 가능성이 있는 것으로 밝혀졌다. 재해발생시의 상황에 기초한 증류 시뮬레이션 결과 과메탄올(Peroxy methanol)이 증류탑 운전정지과정에서 수십%의 농도까지 국부적인 농축이 이루어 질 가능성이 있고, 증류탑 내의 열 밸런스가 붕괴되어 폭발이 발생되었을 가능성이 높다고 추정된다. 고농도 과메탄올(peroxy methanol) 용액의 폭굉성(爆轟性)은 뇌관기폭시험(雷管起爆試驗)에 의해 확인되었다. 이상의 검토 결과 사고원인은 과메탄올(peroxy methanol) 농축액상(濃縮液相)의 열폭발(熱爆發)로 추정된다.

(3) 폭발성질

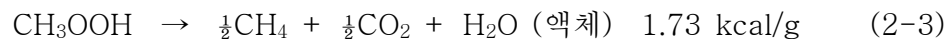
(가) 폭발형태

폭발형태는 다음과 같은점에 의해 폭굉(爆轟)으로 판단된다.

- 증류탑 폭발파런중에 폭굉(爆轟) 발생시 특징적으로 나타나는 “산산히 조각난 파편”이 있다는 점
- 폭발압력이 폭발중앙부에서 약 160 kgf/cm² 이상으로 추정된다는 것
- 증류탑의 파편은 전체 65단중 5단부터 26단 사이에만 일어났고, 특히

11단부터 17단까지 약 2m의 파편조각이 매우 작게 부서졌다는 것. 또한 38단부터 65단까지는 탭벽에서는 이와같은 현상이 나타나지 않았다는 것은 압력의 전파는 탭전체에 이르기 전에 파괴되었다는 것을 시사하며 압력의 전파가 초음속이었다는 것을 의미하고 매우 빠른 속도로 파괴된 것으로 추정된다.

(나) 과메탄올(Peroxy methanol)의 분해열은 SC-DSC 분석결과 약 1.7 kcal/g으로 추정되었고 이론 분해열과도 일치한다.



SC-DSC 분석결과 외삽 분해개시온도 ($T_{o,DSC}$)는 약 100℃, ARC 측정에 의한 분해개시온도 ($T_{o,ARC}$)는 약 50℃로서 증류탑내의 과메탄올(Peroxy methanol)의 분해개시온도는 증류탑이 완전한 단열상태는 아니기 때문에 약 50~100℃ 사이로 추정된다.

(다) 폭굉추정

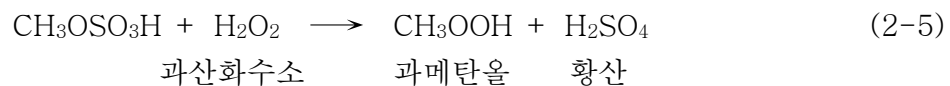
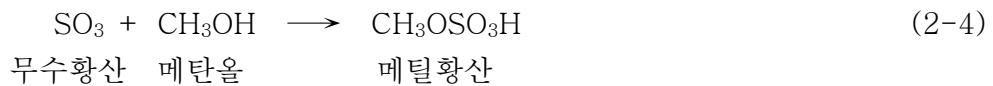
물질공학공업기술연구소(物質工學工業技術研究所)의 松永 猛裕는 계산으로 추정한 결과 경험적으로 C-J 온도가 1000. K 이상, 폭발열이 500 cal/g 이상의 경우 폭굉(爆轟)가능성이 높다고 하였다. 이 가정에 따르면 과메탄올(Peroxy methanol)용액은 농도가 40% 이상이 되면 폭굉(爆轟)이 일어날 가능성이 있다고 추정된다.

(라) 과메탄올의 생성

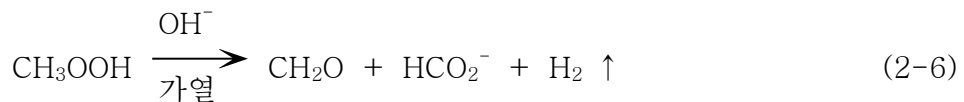
α-SF 제조 각 공정에서 정상운전시 과메탄올(Peroxy methanol)농도는 0.2% 이하이다. 과메탄올(Peroxy methanol)농도는 표백공정에서 가장 높았고 중화공정이 가장 적어 회수 메탄올중에 과메탄올은 표백공정의 약 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$ 까지 감소되었다. 표백산중에는 무수황산이 일부 남아있어 표백공정에서 첨가되는 메탄올과 반응해서 메틸황산($\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$)이 부산물로서 생성된다. 이 메틸황산

은 산성조건하에서는 과산화수소와 반응해서 과메탄올(Peroxy methanol)을 생성하나 중성 ~ 알칼리 조건하에서는 과메탄올(Peroxy methanol)이 생성되지 않는 것으로 알려지고 있다.

하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)는 PKa 11 ~ 13의 약산으로 NaOH와 같은 염기와 같이 가열하면 산소를 발생하며 분해한다. 이와 같은 하이드로퍼옥사이드의 분해는 용액의 pH가 PKa와 같을 때(즉, 반중화 시에) 가장 빠르게



일어나고 이때 발생하는 산소는 여기 일중항(first excited state)상태에 있다. 또한 메틸하이드로퍼옥사이드(Methyl hydroperoxide)와 같은 제1차 하이드로퍼옥사이드는 염기가 존재하거나 단독으로 가열에 의해 분해하여 수소가스를 발생한다.



마. 재발방지대책

- (1) 증류탑에 공급되는 회수 메탄올 중에 포함된 과산화물을 환원제로 완전히 제거할 수 있는 설비를 설치한다.
- (2) 회수 메탄올 중에 과산화물이 환원 처리 후 완전히 제거된 것을 확인

후, 증류탑에 공급한다.

(3) 증류탑 : 분상(焚上)작업을 금한다.

(4) 공정 개선책 :

1) 표백 공정 : 표백 조건을 완화해서(pH 1 이하) 과메탄올(peroxy methanol)의 생성을 억제한다.

2) 중화 공정 : 중화 공정의 pH 측정기를 이중으로 설치해 pH 관리를 철저히 한다.

이 사고는 회수 메탄올의 전처리 방법, 중화 공정에서의 pH계기 고장, 증류탑에서의 분상(焚上) 조작 등의 설비·조작상의 요인도 가해져서 발생되었으나 증류탑 내에 공급되는 회수 메탄올 중의 과 산화물을 완전히 제거하지 않아 발생한 폭발 사고이다. 이 사고 사례는 미량의 자기반응성물질(自己反應性物質)이 공정조건과 연관되어 재해가 발생한 경우로서 최근 이와 같은 사례가 증가하고 있다고 보고되고 있다.

제 3 장 유기과산화물의 개요

유기과산화물은 분자구조에 과산화결합(peroxy, -O-O-)을 갖고 있는 유기화합물로서 매우 불안정한 과산화수소(H-O-O-H)의 유도체이다. 과산화물을 특징 지우는 산소-산소(-O-O-) 과산화결합은 <표3-1>에 나타나 있듯이 C-H, C-O, C-C 등의 결합에 비하여 결합에너지가 작아서 열이나 빛에 의해서 쉽게 균형분해(homolysis)가 일어나 두 개의 유리기인 라디칼(radical)을 생성하게 되는데 이때 생성된 라디칼은 비닐중합반응을 개시시킬 수 있고, 또한 다른 자유 라디칼 반응을 유발시킬 수 있다.



<표3-1> 동핵이원자 분자(同核二原子分子)의 결합 파라메타¹³⁾

파라메타	H-H	C-C	N-N	O-O	F-F
결합에너지 (kcal/mol)	104	84	38	34	38
결합에너지 (Å°)	0.71	1.54	1.47	1.46	1.43

과산화기의 불안정성 때문에 유기과산화물을 위험화학물질류(類)에 포함시킨다. 유기과산화물은 유기화합물과 산소와의 반응에서 중간체로서 쓰여 왔고 상업용으로는 PVC(Poly Vinyl Chloride), PVA(Poly Vinyl Acetate), PE(Poly Ethylene), 폴리스티렌(Poly Styrene), 아크릴레이트(Acrylate), 혼성중합체(Copolymer) 등의 중합반응에서 자유라디칼(Free radical) 원(源)으로서 중요하게 쓰이고 있다. 또한 폴리에틸렌(Poly Ethylene)과 공중합체(Copolymer)의 가교(Cross-linking)로부터 실리콘검과 천연 및 합성고무와 같은 탄성중합체의 숙성(Curing)에 사용된다.

이와 같은 다양한 용도로 인해서 오늘날 약 40여종 이상의 과산화물이 있는데 이중 약 절반가량이 상업용으로 시판되고 있으며 산업에서 사용이 증가하고 있다¹⁴⁾. 위험도는 유기과산화물 분자구조의 크기, 활성산소량(AO content), 조합물(Formulation)의 형태 등에 따라 다르게 변한다. 몇몇 유기과산화물은 아주 민감하여 가열이나 충격시 격렬하게 폭발할 수 있다. 예를 들면, Methyl hydroperoxide, Ethyl hydroperoxide, Diacetylperoxide, Dipropionyl peroxide 그리고 Ketone peroxide류 등이 있다. 이렇게 위험성이 큰 유기과산화물은 상업적으로 제조하지 않거나 위험성을 줄이거나 억제할 수 있는 물질을 첨가하여 조합물(Formulation)형태로 생산 시판되고 있다. 예를 들면, 벤조일퍼옥사이드(Benzoyl peroxide)는 수분이 함유된 상태나 페이스트(반죽)형태로 생산되어 시판되고 있다. 상업용 Methylethylketone Peroxide (MEK PO)는 과산화물 농도가 60%를 넘지 않도록 하고 있으며, Diacetyl과 Dipropionyl peroxide는 Peroxide농도가 25%를 넘지 않도록 하여 이용하고 있다.

1. 유기과산화물의 분류

유기과산화물은 과산화수소($H-O-O-H$)의 유도체로서 $H-O-O-H$ 중의 1개 혹은 2개의 수소원자를 유리라디칼로 치환할 때 얻어지며 간략하게 표시하면 R_1OOR_2 인데, R_1 은 유기그룹이고 R_2 는 같거나 다른 유기그룹 또는 수소(H)이

다. 유기과산화물의 화학적 특징은 분자내에 갖고 있는 과산화(-O-O-)결합에
기인되는데 유기과산화물을 화학구조에 의해 분류하면 다음과 같다^{1,15,16,17)}.

<표3-2> 유기과산화물의 화학구조에 의한 분류

물 질 명	구 조 식
다이알킬퍼옥사이드(Dialkyl peroxide)	^{*주1)} $R_1-O-O-R_2$ ^{*주2)}
하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)	$R_1-O-O-H$
다이아실퍼옥사이드(Diacyl peroxide)	$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\ \qquad \quad \\ R_1-C-O-O-C-R_2 \end{array}$
퍼옥시디카본네이트(Peroxy dicarbonate)	$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\ \qquad \quad \\ R_1O-C-O-O-C-OR_2 \end{array}$
퍼옥시에스테르(Peroxy ester)	$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C-O-OR_2 \end{array}$
퍼옥시 산(Peroxy acid)	$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C-O-OH \end{array}$
케톤퍼옥사이드(Ketone peroxide)	$HO-[-O-\overset{\overset{R_1}{ }}{\underset{\underset{R_2}{ }}{C}}-O-]_n OH, \text{ etc}$
퍼옥시케탈(Peroxy ketal)	$\begin{array}{c} O-OR \\ \\ R_1-C-R_2 \\ \\ O-OR \end{array}$

주1) R_1 = 유기그룹

주2) R_2 = R_1 과 같거나 다른 그룹 또는 수소(H)

이들 과산화물은 저온에서 단독으로 개열(開裂)을 일으켜서 유리라디칼을 발생하여 활성을 나타내지만 촉진제를 병용해야 활성을 나타내는 것, 혹은 고온에서 가열하면 초기에 분해하여 유리라디칼을 발생하여 중합개시제 혹은 가교제로서의 작용을 하는 것부터 그 용도에 맞는 여러 가지 종류의 유기과산화물이 있다. 케톤퍼옥사이드(Ketone peroxide) 및 하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)류는 코발트(Cobalt)와 같은 금속을 촉진제로 하고 다이아실퍼옥사이드(Diacyl peroxide)는 3차 아민류(다이메틸아닐린, 다이메틸파라톨루이딘 등)에 의해 분해가 촉진된다. 다이알킬퍼옥사이드(Dialkyl peroxide) 및 퍼옥시에스테르(Peroxy ester)류는 촉진제에 대한 감도가 둔하고 분해온도 이하에서 분해하기 어렵다.

2. 유기과산화물의 특성

각각의 목적에 맞는 유기과산화물을 선택하기 위해서 각 과산화물에 대한 성질을 이해하고 아는 것이 필요하다. 과산화물의 활성산소량(AO Content), 반감기(Half-life), 분해속도 및 활성화에너지 등에 관한 데이터(특성치)는 유용한 정보로서 이용된다. 한편, 유기과산화물이 상품화되어 시장에 나왔을 때 시장에 나온 과산화물은 순수한 상태 그대로 이든지 안정도를 증가시키기 위해 희석제(Filler)가 혼합된 조합물(Organic peroxide formulation) 형태로 공급된다.

가. 성질

유기과산화물은 강력한 산화력이 있고 자발적으로 분해될 수 있다. 즉 비교적 안정한 유기과산화물 일지라도 40℃ 이상의 온도에서 활성산소(Active oxygen)을 잃는 경향이 있고 실온이하의 온도에서도 분해가 일어나기도 한다. 그러므로 저장온도는 개개의 유기과산화물의 최대허용온도 이하로 보관하여야 한다.

또한 알칼리금속과의 접촉은 분해를 촉진시키고 특히 알칼리 혹은 알칼리토 금속 수산화물뿐만아니라 그들이 함유된 진한 용액은 유기과산화물과 접촉하

게 되면 아주 격렬한 분해를 일으킨다. 황산, 질산, 염산과 같은 강한 무기산은 또한 분해를 야기하고 유기과산화물과 산화-환원(Redox)반응을 일으킬 수 있는 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn)과 같은 전이금속(Transition metal)은 분해를 촉진시킨다.

일반적으로 유기과산화물은 산소-산소(Peroxy)결합에 의하여 다음과 같은 특성을 나타낸다.

- ① 열에 대단히 민감하다.
- ② 분해시 열을 방출한다.
- ③ 타물질에 의한 오염에 대해 민감하다.
- ④ 분해시 기체나 미스트(Mist)를 형성한다.
- ⑤ 분해시 유리라디칼을 생성한다.
- ⑥ 산화성이 있다.

나. 활성산소량(Active oxygen content)

화학반응을 라디칼로 진행시키는 경우, 유기과산화물은 그 반응의 개시제(Initiator) 또는 가교제(Cross-linking agent)로서의 기능을 갖고 있는 과산화(Peroxy) 결합수나 또는 방출되는 라디칼의 수를 표시하는데 활성산소량 %를 쓰고 있는데 활성산소량 %는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{활성산소량 \%} = \text{순도} \times \frac{-\text{O}-\text{O}-\text{결합의 수} \times 16}{\text{분자량}} \quad (3-2)$$

희석품(稀釋品)의 활성산소량 %의 경우 순품(純品)의 활성산소량 %와 대비(對比)하여 그 순도(純度)를 나타낼 수 있다. 활성산소량은 과산화물로부터 생성되는 유리라디칼의 량 뿐만아니라 생산물(제품)의 농도 혹은 순도를 표시한다. 예를 들면, 100% 순수과산화물의 이론적 산소량은 과산화물의 분자량에

대한 활성산소 -O-의 원자량의 백분율(Per centage)로 표시된다.

다. 반감기(Half-life)

반감기는 주어진 온도에서 유기과산화물의 분해속도를 나타내는 편리한 색인(Index)으로 과산화물 중의 활성산소량이 분해에 의해 원래 수치의 반이 되는데 필요한 시간에 의해서 측정되는데 분해속도와는 역수관계이고 온도가 높으면 당연히 작아진다.

반감기의 측정에서 벤젠(Benzene)과 같이 라디칼에 대한 불활성 용매로 0.1mol % 과산화물 용액을 만들어 밀봉된 유리튜브(Tube)에서 반감기를 측정하는데 이때 유리튜브속의 공기는 질소가스를 갖고 있다고 말할 수 있고, 주어진 분해속도에 대한 여러 과산화물의 온도는 과산화물에 따라 매우 달라진다. 최적의 과산화물 촉매를 찾는 첫째 단계로서 중합반응조건에 가장 적합한 반감기를 갖는 과산화물을 선택하는 것이 필요하다.

시간(반감기의 배수)	분해량(%)
반감기 × 1	50
반감기 × 2	75
반감기 × 3	87.5
반감기 × 4	93.75
반감기 × 5	96.88
반감기 × 6	98.88
반감기 × 7	99.24

유기과산화물의 완전분해에는 반감기의 6~7배의 시간이 필요하다.

라. 활성화 에너지(Activation energy)

분해시키기 위해서 높이지 않으면 안되는 에너지-레벨(Level)의 상한을 의미

하고 동시에 분해속도에 영향을 미치게 하는 온도영향의 상한을 나타낸다. 활성화 에너지에 의해 과산화물이 깨어짐(開裂)이 일어나고 자유라디칼이 생성된다. 각 온도에 대한 유기과산화물의 반감기(Half-life) 값이 얻어진 후에 반감기 값의 지수값(Logarithmic value)을 대응하는 절대온도(Absolute temperature)의 역수(Reciprocal)에 대하여 도시(Plot)하여 그 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.(대부분의 경우 상관관계는 직선이다.)

$$\ln \tau = C - E/RT \quad (3-3)$$

여기에서 τ : 반감기 E : 활성화 에너지
 C : 상 수 R : 기체상수
 T : 절대온도(273°C+t°C), °K

활성화 에너지가 작은 물질은 저온에서 분해하기 쉬워 불안정하므로 저장하기에 어려움이 있다. 일반적으로 사용하는 유기과산화물의 활성화 에너지는 25~40kcal/mol이다. 이 이하의 활성화에너지를 갖는 유기과산화물은 저장시 특별한 조건이 요구된다. 산화-환원계 촉매(예, 코발트)라든지 촉진제를 가하는 상온경화용 촉매에서는 활성화 에너지가 10~15kcal/mol 정도까지 낮아지면 저온에서 용이하게 분해가 일어난다.

마. 분해(Decomposition)

유기과산화물을 중합개시제로서 사용하는 경우에는 어느 온도에서 어떤 속도로 라디칼을 방출하는가를 알 필요가 있다. 유기과산화물의 열분해는 근사적(近似的)인 1차 반응으로 생각되는데 그 분해속도는 다음과 같이 표시된다.

$$K=ae^{-E/RT} \quad (3-4)$$

여기에서 K : 분해속도 E : 활성화 에너지
 a : 빈도계수 R : 기체상수
 T : 절대온도(。K)

또한 온도와 반감기와의 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\ln\tau=C-E/RT \quad (3-5)$$

여기에서 τ : 반감기
 C : 상 수

유기과산화물의 분해특성은 활성화에너지(Activation energy), 반감기(Half-life), 분해온도(Decomposition temperature)로 나타낼 수 있는데, 분해온도가 낮거나 활성산소량이 높거나 분자 중의 산소원자 함유율이 높을 때 폭발적인 분해를 일으킬 수 있어 위험성이 높아진다. 이와 같은 경우에는 불활성용제(Inert solvent), 가소제, 불활성 무기물로 희석하여 페이스트(Paste)화 하거나 흡수시키어 조합물(Formulation)로 하면 안전하다. 반감기의 온도 변화율은 크게 변하지 않으므로 일정 반감기(예, 10시간)의 온도에서 유기과산화물의 분해온도의 서열을 논하더라도 큰 차이는 없다.

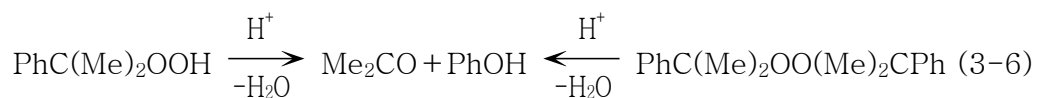
3. 반응성

유기과산화물은 각종 시약과 아래와 같이 반응한다.

가. 산(Acid)과의 반응

하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)는 산에 의해 탈수반응이 일어나면서 다

음과 같이 분해한다.

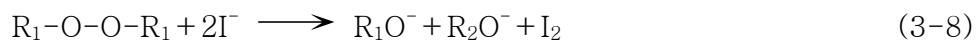


과산화 시클로프로판 아세틸의 분해는 트리클로로초산(Trichloroacetic acid, TCAA)에 의해 촉진된다.



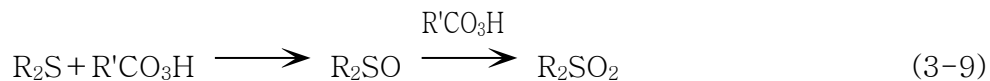
나. 할로젠이온(Halogen ion)과의 반응

과산화물과 HCl 또는 HI와의 반응은 과산화물의 요오드(I₂) 적정법의 기초가 되는 반응이다. 요오드 이온(I⁻)에 대하여 과산(過酸)은 높은 활성을 나타내나 과산화 디알킬의 활성은 그다지 높지 않다.



다. 황화합물과의 반응

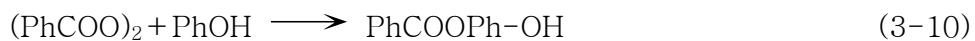
설파이드(Sulfide)는 과산화물의 친전자적 공격(Electrophilic attack)에 의해 용이하게 슬폭사이드(Sulfoxide), 슬폰(Sulfone)으로 산화된다.



이 반응은 용매 및 pH에 의해 현저한 영향을 받는다.

라. 산소화합물과의 반응

과산화벤조일(Benzoyl peroxide)과 페놀(Phenol)은 2분자적(Bimolecular) 반응하여 벤조산 2-페놀을 준다.



마. 인화합물과의 반응

과산화물(Peroxide)은 Phosphine에 의해 환원된다.

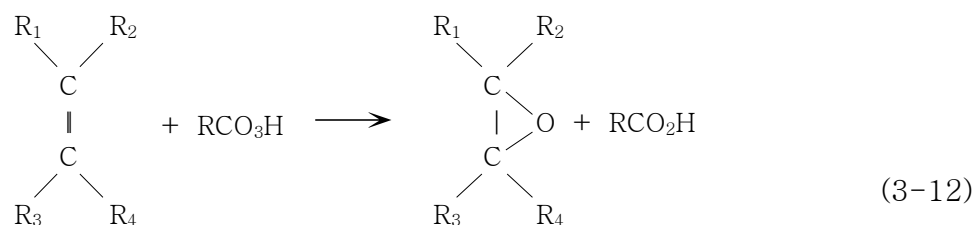


바. 질소화합물과의 반응

과산화물에 의해 1차 아민은 니트로소(Nitroso), 아조옥시(Azoxy), 니트로(Nitro)로 산화되고, 2차 아민은 니트로이드(Nitroide, $-\text{NO}\cdot$)가 되고, 3차 아민은 아민옥사이드(Amine oxide)로 된다.

사. 불포화화합물(Olefin)과의 반응

불포화 화합물(Olefin)은 과산화물의 친전자적 반응(Electrophilic attack)에 의해 에폭시화 반응(Epoxy)이 일어나는데 이때 불포화 화합물의 입체배치(Comfiguration)는 유지(Retention)된다.



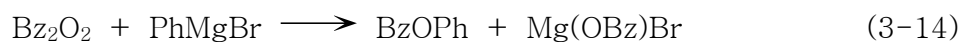
아. 방향족화합물(Aromatic compound)과의 반응

과산화물은 방향핵(芳香核)을 산화시키는데, 예를 들면 자일렌(m-Xylene)은 삼불화과초산(Pertrifluoro acetic acid)에 의해 자일렌올(2,6-,2,4-Xylenol)로 산화된다. 과산화다이이소프로필옥시카르본닐(Peroxydiisopropyloxycarbonyl)은 염화알루미늄(Aluminium trichloride)의 존재하에서 방향핵(芳香核)을 이소프로필카르복시화 한다.



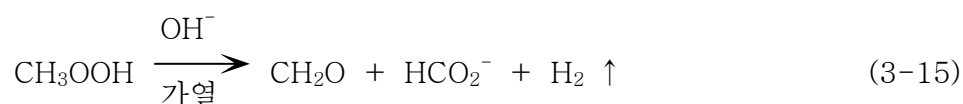
자. 탄소음이온(Carboanion)류와의 반응

과산화물은 Grignard 시약이나 리튬화합물(Lithium compound)의 친핵성 반응(Nucleophilic attack)에 의해 다이벤질퍼옥사이드(Dibenzyl peroxide)의 경우 벤질에테르(Benzyl ether)로 된다.



차. 염기와의 반응

하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)는 PKa 11 ~ 13의 약산으로 NaOH와 같은 염기와 같이 가열하면 산소를 발생하며 분해한다. 이와 같은 하이드로퍼옥사이드의 분해는 용액의 pH가 PKa와 같을 때(즉, 반중화 시에) 가장 빠르게 일어나고 이때 발생하는 산소는 여기 일중항(First excited state)상태에 있다. 또한 메틸하이드로퍼옥사이드(Methyl hydroperoxide)와 같은 제1차 하이드로퍼옥사이드는 염기가 존재하거나 단독으로 가열에 의해 분해하여 수소가스를 발생한다.



4. 용 도

유기과산화물의 주된 용도는 합성수지 제품의 중합개시제, 불포화 또는 포화 에스테르 수지의 경화제 그리고 합성고무, 합성수지의 가교제 등으로 쓰이고 있다.

가. 중합개시제

대표적인 합성수지의 중합개시제로는 다음과 같은 것이 있다.

(1) 염화비닐 중합용

Cumylperoxyneodecanoate
Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate
Lauroyl peroxide

tert-Butylperoxypivalate

tert-Butylperoxyneodecanoate

(2) 스티렌(Styrene) 중합용

tert-Butylperoxybenzoate

1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane

tert-Butylperoxy(2-ethylhexanoate)

Di-tert-butylperoxide

(3) 에틸렌(Ethylene) 중합용(고압법)

tert-Butylperoxypivalate

tert-Butylperoxy(2-ethylhexanoate)

tert-Butylperoxyacetate

tert-Butylperoxybenzoate

Di-tert-butylperoxide

(4) 초산비닐(Vinyl acetate) 중합용

tert-Butylperoxy(2-ethylhexanoate)

(5) 도료용 수지

tert-Butylperoxy(2-ethylhexanoate)

tert-Butylperoxybenzoate

Benzoyl peroxide

합성고무 또는 그외의 단량체(Monomer)의 유화(乳化)중합용은 각종의 하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)가 사용된다. 특히 환원제와 조합(組合)된 산화-환원(Redox)중합개시제로서 Cumene hydroperoxide, Di-isopropylbenzene hydroperoxide, t-Butyl hydroperoxide가 있다. 산화-환원(Redox) 반응의 경우 다음과 같이 초저온에서도 라디칼을 발생하여 중합을 개시하는 것이 특징으로

되어 있다.



나. 경화제(硬化劑)

유기과산화물의 최초의 용도로서 개발된 것이 불포화 폴리에스테르(Unsaturated polyester)수지의 경화용이다. 이후 상온에서의 경화용 뿐만 아니라 가열 경화용에도 여러 가지의 유기과산화물을 개발 시판하고 있다. 대표적인 과산화물은 다음과 같다.

Methylethylketone peroxide

1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane

tert-Butylperoxybenzoate

다. 가교제(架橋劑)

최근 유기과산화물은 폴리에틸렌(Polyethylene), 초산에틸렌비닐(Ethylenevinyl acetate) 공중합물, EPDM, 기타 합성고무의 가교제로서 상당히 주목을 받고 있다. 폴리에틸렌(Polyethylene)의 경우, 포화고분자 경우의 가교반응은 과산화물의 존재하에서 가열용융하는 것에 대해서 과산화물의 유리라디칼이 고분자 중의 수소를 빼앗아 고분자에 C-C결합을 만들어 고분자 고리를 서로 연결하여 기계적 강도, 내열성, 내약품성, 전기적 특성 등을 갖고 있는 고무를 얻을 수 있다. 이와 같이 가교용에 사용하는 과산화물에는 다음과 같은 것이 있다.

Dicumyl peroxide

1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane

2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane

라. 기 타

유기과산화물의 라디칼 반응성(부가, 제거 β 개열)을 이용하여 여러 가지의 용도로 사용되고 있다. 즉, 폴리프로필렌(Polypropylene)의 분자고리의 개열(開裂)에 보다 유동성이 향상되고, 할로젠(Halogen)화 반응의 개시제로서 사용하면 유기원료가 얻어진다. 그밖의 중유(重油)의 조연제(助燃劑)로서 건성유에 첨가하여 도막(塗膜)성능을 향상시키는 등의 용도도 있다.

5. 분 석 법

일반적인 유기과산화물의 활성산소(Active oxygen)의 분석법은 이상적인 조건하에서 환원제로서 요오드화물을 이용하는 적정법은 좀더 편리하고 정확하기는 하나 과산화물의 종류, 구조 등에 따라 반응성 차이가 크게 난다. 따라서 단 한가지 방법으로 만족한 분석을 할 수는 없다. 요오드 적정법으로 환원이 곤란한 것이나 정확도나 정밀도에 문제가 있는 과산화물 중에서 열에 대하여 비교적 안정한 것에 대해서는 가스크로마토그래프(GC)나 액체크로마토그래프(LC) 등의 기기분석법을 이용한다.

가. 순도와 활성산소량

(1) 요오드(Iodide) 적정법-I

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

- 1) 케톤퍼옥사이드(Ketone peroxide)
- 2) 하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)
- 3) 다이아실퍼옥사이드(Diacylperoxide)

(나) 측정법

- 1) 약 0.2 ~ 0.3g의 시료를 200ml 삼각후라스크(Flask) 속에서 정확히 달아서 넣고 클로로포름(Chloroform) 25ml, 초산 5ml, KI 포화용액 2ml, MeOH 25ml를 피펫을 이용하여 넣고 혼합한다.
- 2) 삼각후라스크에 환류냉각기를 부착하고 80℃의 항온수조(Water bath 이용) 속에서 15분간 가열한 후 실온까지 방치한 후 냉각시킨다.
- 3) 새로 만든 전분 수용액을 지시약으로 하여 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 없어질 때까지 적정한다.
- 4) 같은 순서로 시약의 Blank를 구한다.

(다) 계산

$$1) \text{활성산소량}(\%) = \frac{(\text{적정 ml수} - \text{blank ml수}) \times F \times 0.08}{\text{시료의 중량(g)}}$$

$$2) \text{순도}(\%) = \frac{\text{활성산소량}(\%)}{\text{이론활성산소량}(\%)} \times 100$$

F : 0.1N 티오황산나트륨의 역가(力價)

(2) 요오드(Iodide) 적정법-II

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

- 1) 알킬퍼에스테르(Alkylperester)
- 2) 퍼카본네이트(Percarbonate)

(나) 측정법

- 1) 200ml 마개가 있는 삼각후라스크(Flask)에 시료 약 0.2g을 정확히 달아서 이소프로필알코올(IPA)을 40ml, 초산 5ml, 1% 염화제2구리 수용액 1ml, 포화KI수용액 2ml를 홀(Hole)피펫으로 가하고 혼합한다.
- 2) 마개를 막고 40℃의 항온수조(Water bath)에서 30분 가열한다.
- 3) 증류수 50ml를 가하고 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의

색이 없어질 때까지 적정한다.

4) 같은 순서로 시약 Blank를 구한다.

(다) 계산

$$1) \text{활성산소량}(\%) = \frac{(\text{적정 ml수} - \text{blank ml수}) \times F \times 0.08}{\text{시료의 중량(g)}}$$

$$2) \text{순도}(\%) = \frac{\text{활성산소량}(\%)}{\text{이론활성산소량}(\%)} \times 100 \frac{17.75 \times \text{하이드로퍼옥사이드分}(\%)}{\text{이론활성산소량}(\%)}$$

F : 0.1N 티오황산나트륨의 역가(力價)

하이드로퍼옥사이드 分 : 나) 측정법에 의한 수치

(3) 요오드(Iodide) 적정법-III

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

- 1) 케톤퍼옥사이드(Ketone peroxide)
- 2) 퍼옥시케탈(Peroxyketal)
- 3) 다이알킬퍼옥사이드(Dialkylperoxide)
- 4) 기 타

(나) 측정법

- 1) 200ml용 마개달린 후라스크(Flask)에 시료 약 0.2g을 정확히 달고 초산 30ml를 가한다.
- 2) 질소(N₂)가스로 후라스크(Flask) 내의 공기를 완전히 대치하고 포화 KI수용액 2ml, 특급염산 5ml를 가하고 마개를 막고 가볍게 흔든다.
- 3) 60℃의 항온수조(Water bath)에서 30분간 가열 후 10분간 방치시켜 냉각시킨다.
- 4) 증류수 50ml를 가하고 새로이 만든 전분 수용액을 지시약으로 하여 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 없어질 때까지 적정한다.

5) 같은 순서로 시약 Blank를 구한다.

(다) 계산

요오드 적정법-II와 같음.

(4) 요오드(Iodide) 적정법-IV

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

1) 퍼카본네이트(Percarbonate)

(나) 측정법

1) 약 0.4 ~ 0.5g의 시료를 200ml 마개있는 삼각후라스크(Flask)에서 정확히 달고 클로로포름(Chloroform) 25ml, 초산 5ml, 포화KI수용액 2ml, MeOH 25ml를 가하고 마개를 닫은 다음 혼합한다.

2) 30℃의 항온수조(Water bath)에서 15분간 가열 후 실온까지 방치시켜 냉각시킨다.

3) 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 사라질 때까지 적정한다.

4) 같은 순서로 시약에 대한 Blank를 구한다.

(다) 계산

요오드 적정법-I과 같음.

(5) 요오드(Iodide) 적정법-V

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

1) Diacylperoxide

2) Alkylperester

(나) 측정법

1) 200ml 마개달린 삼각후라스크(Flask)에 초산 20ml를 가한다.

2) 시료 약 0.2g을 정확히 달아서 넣고 그 위에 포화KI수용액 2ml를

가한다.

- 3) 30℃의 항온수조(Water bath)에서 20분간 가열 후 실온까지 방치시켜 냉각시킨다.
- 4) 증류수 50ml를 가하고 새로이 만든 전분(Starch) 수용액을 지시약으로 하여 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 완전히 사라질 때까지 적정한다.
- 5) 같은 순서로 시약 Blank를 구한다.

(다) 계산

요오드 적정법-I과 같음.

(6) 요오드(Iodide) 적정법-VI

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

- 1) Dialkyl peroxide

(나) 측정법

- 1) 200ml 마개달린 삼각후라스크(Flask)에 시료 0.1 ~ 0.2g을 정확하게 달아서 넣은 다음 초산 30ml, 염산 5ml를 가한다.
- 2) 질소(N₂)가스로 후라스크(Flask) 내의 공기를 완전히 대치한 후 포화KI수용액 2ml를 가한다.
- 3) 환류냉각기(Reflux condenser)를 부착한 후 130℃ 글리세린(Glycerin) Bath에서 50분간 가열 후 얼음물(氷水) 수조에서 50 ~ 60℃까지 급냉한다.
- 4) 환류냉각기(Reflux condenser) 상부(上部)에서 증류수 50ml를 가하고 실온까지 방치하여 냉각시킨다.
- 5) 새로이 만든 전분 수용액을 지시약으로 하여 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 없어질 때까지 적정한다.
- 6) 같은 순서로 시약에 대한 Blank를 구한다.

(다) 계산

요오드 적정법-I과 같음.

(7) 요오드(Iodide) 적정법-VII

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

1) Dialkyl peroxide

(나) 측정법

- 1) 200ml 마개달린 삼각후라스크(Flask)에 시료 0.2g을 정확하게 달고 초산 50ml를 가한다.
- 2) 질소(N₂)가스로 후라스크(Flask) 내의 공기를 완전히 대치 후 포화 KI수용액 5ml를 가한다.
- 3) 환류냉각기(Reflux condenser)를 부착한 후 130℃ 글리세린(Glycerin) Bath에서 50분간 가열 후 얼음물(氷水) 수조에서 50 ~ 60℃까지 급냉한다.
- 4) 환류냉각기(Reflux condenser) 상부(上部)에서 증류수 100ml를 가하고 실온까지 방치하여 냉각시킨다.
- 5) 새로이 만든 전분 수용액을 지시약으로 하여 0.1N 티오황산나트륨 규정액으로 요오드의 색이 없어질 때까지 적정한다.
- 6) 같은 순서로 시약에 대한 Blank를 구한다.

(다) 계산

$$1) \text{순도}(\%) = \frac{(\text{적정 ml수} - \text{blank ml수}) \times F \times 84.5}{88 \times \text{시료 중량(g)}}$$

F : 0.1N 티오황산나트륨의 역가(力價)

나. 퍼옥사이드(Peroxide)에 함유된 불순물

(1) 하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

- 1) 알킬퍼옥사이드(Alkylperoxide)류
- 2) 퍼옥시케탈(Peroxyketal)류

(나) 측정법

- 1) 200ml 삼각후라스크(Flask)에 약 50g의 얼음을 넣고 초산 50ml, 6N-황산 6ml, 황로인 지시약을 가하고 흔들어서 섞는다.
- 2) 얼음물 수조에서 격하게 흔들면서 0.1N 황산제2세리움암모늄으로 옅은 청색이 될 때까지 적정하여 Blank수로 한다.
- 3) 5ml Hole 피펫으로 시료를 가하고 황로인 지시약을 가한 다음 얼음물 수조에서 격하게 흔들어서 주면서 0.1N 황산제2세리움아모니움으로 옅은 청색이 될 때까지 적정한다.
- 4) 별도로 5ml Hole 피펫으로 평량(秤量)병에 시료를 정확하게 달고 시료중량으로 한다.

(다) 계산

$$1) \text{하이드로퍼옥사이드 分(\%)} = \frac{(\text{적정 ml수} - \text{blank ml수}) \times F \times 0.09}{\text{시료 중량(g)}}$$

F : 0.1N 황산제2세리움암모늄의 역가(力價)

(2) 유리산 分

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

- 1) 알킬퍼에스테르(Alkylperester)
- 2) 다이아실퍼옥사이드(Diacylperoxide)

(나) 측정법

- 1) 200ml 마개달린 삼각후라스크(Flask)에 시료 약 1g을 정확히 달고 아세톤 30ml, 증류수 30ml를 가하고 흔들어 균일한 용액으로 한다.
- 2) 페놀프탈레인 지시약 3방울을 가한 후에 질소(N₂)가스로 삼각후라스크(Flask) 내의 공기를 완전히 대치한다.
- 3) 0.05N 수산화칼륨(KOH)용액으로 적정한다. 20초간 미홍색(微紅色)을 나타내는 때를 종말점(End point)으로 한다.
- 4) 같은 순서로 Blank 시험을 행한다.

(다) 계산

$$1) \text{유리산 분(\%)} = \frac{(\text{적정 ml수} - \text{blank ml수}) \times F \times K}{\text{시료 중량(g)}}$$

F : 0.05N KOH의 역가(力價)

K : 각종 퍼옥사이드에 의해 생성되는 산계수

예) t-Butyl peroxybenzoate, K : 0.61

Benzoyl peroxide, K : 0.61

t-Butyl peroxy-pivalate, K : 0.51

t-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, K : 0.72

t-Butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate, K : 0.79 등.

(3) 염소 분-I

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

- 1) 액상 알킬퍼에스테르(Alkylperester)류
- 2) 액상 다이아실퍼옥사이드(Diacylperoxide)류

(나) 측정법

- 1) 200ml 마개달린 삼각후라스크(Flask)에 시료 약 2g을 정확히 달고 증류수 50ml를 가한다.

- 2) 환류냉각기(Reflux condenser)를 부착하고 90℃의 열탕수조에서 30분간 가열 후 실온까지 방치하여 냉각시킨다.
- 3) 크롬산카리움 5%용액 1ml를 가하고 0.1N 질산은 용액으로 마이크로(Micro)뷰렛을 이용하여 적정한다.

(다) 계산

$$1) \text{ 염소 분(\%)} = \frac{\text{적정 ml수} \times 0.3545 \times F}{\text{시료 중량(g)}}$$

F : 0.1N 질산은 용액의 역가(力價)

(4) 염소 분-II

(가) 적용 퍼옥사이드(Peroxide)

- 1) 분말 알킬퍼에스테르(Alkylperester)류
- 2) 분말 다이아실퍼옥사이드(Diacylperoxide)류

(나) 측정법

- 1) 200ml 마개달린 삼각후라스크(Flask)에 시료 약 2g을 정확히 달고 아세톤 50ml, 증류수 50ml를 가한다.
- 2) 환류냉각기(Reflux condenser)를 부착하고 80℃의 온탕수조에서 30분간 가열 후 실온까지 방치하여 냉각시킨다.
- 3) 크롬산카리움 5%용액 1ml를 가하고 0.1N 질산은 용액으로 마이크로(Micro)뷰렛을 이용하여 적정한다.

(다) 계산

$$1) \text{ 염소 분(\%)} = \frac{\text{적정 ml수} \times 0.3545 \times F}{\text{시료 중량(g)}}$$

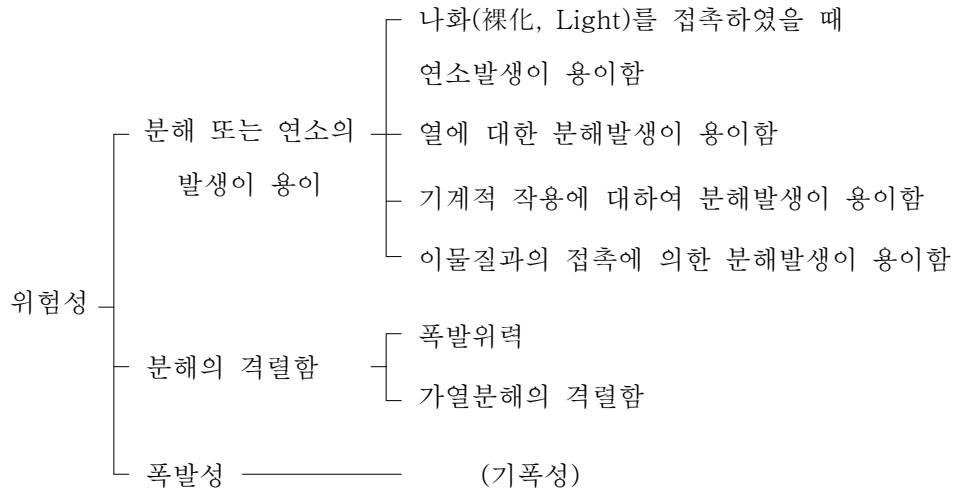
F : 0.1N 질산은 용액의 역가(力價)

제 4 장 위험성의 종류 및 시험 평가

1. 위험성의 종류

유기과산화물은 분자구조에 매우 불안정한 과산화결합(-O-O-)을 갖고 있는 유기화합물로서 반응성과 연소성이 매우 크고 자기촉진분해(Self-accelerating decomposition)가 일어날 수 있는 열적으로 불안정한 물질이다. 또한 다른 물질을 산화시키는 특성(산화특성)을 갖고 있어 유기물이나 환원제와 격렬하게 반응하기도 하며 액체상태의 유기과산화물은 낮은 인화점을 갖고 있는 가연성 액체이다. 순수한 상태의 과산화물중에는 폭발적인 성질과 쉽게 개시(開始)되는 성질을 갖고 있는 물질이 있는데, 이 성질은 물이나 프탈레이트(Phthalate)와 같은 물질로 희석(Dilution)하거나 감감(減感)에 의해서 억제하거나 제거한다. 또한, 상업적으로 이용 가능한 유기과산화물은 자기발열(Self-heating)에 의해 분해될 수 있고 열이나 전이금속화합물(특히, 바나듐, 크롬, 마그네슘, 철, 코발트), 아민, 강산, 강알칼리 등에 의해 개시(開始)되기도 한다.

이와 같이 대부분의 유기과산화물은 열에 대해서 불안정하거나 충격이나 마찰에 극히 민감하여 폭발적인 분해를 한다. 그러나 어떤 종류의 것은 실제 보통의 용제와 같은 정도의 위험성을 나타내기도 한다. 따라서 유기과산화물의 취급에 대해서는 그 성질(위험성 내지 안정성)을 충분히 인식하여 사용하는 것이 중요하다. 이를 위해 유기과산화물의 위험성을 평가하는 것이 필요하게 되었고 이를 수행하기 위한 각종 시험법이 제안되었다^{18~21)}. 유기과산화물의 위험성을 분류하면 아래와 같다.



유기과산화물이 나화(裸化)에 노출되게 되면 연소되기 쉬워 이로 인한 화재 폭발의 위험이 증가하게 된다. 이때 나화(裸化)라 함은 가스용단·용접시 화염, 화로나 성냥 등의 화염 그외에 화염을 일으키는 가열원과 아아크방전불꽃(예, 전기용접) 등이 있다. 또한 유기과산화물은 열과 접촉시 분해가 용이하게 일어나는데, 이때 열원으로는 고온표면(Hot surface), 복사열(Radiation heat) 등이 있다. 이때 고온표면이라 함은 전열 및 고열액체 또는 가열공기 및 가열증기로써 가열된 고체표면을 말하는 것으로서 이 고체표면에 유기과산화물이 접촉되면 분해가 용이하게 된다. 기계적 작용이라 함은 충격과 마찰(Impact and friction)을 예로 들 수 있는데 이와 같은 충격이나 마찰에 의해 유기과산화물의 분해가 쉽게 일어나 화재·폭발의 위험성이 증가하게 된다.

이와 같은 유기과산화물의 위험성문제를 평가하기 위해서는 각각 적절한 시험법이 고려되어야 하는데 각 시험법에는 다음과 같은 것이 있다.

<표4-1> 위험성 종류와 시험법

위험성		시험법
폭발성		기폭시험
분해 또는 연소 발생의 용이함	나화(裸化)에 대하여	인화점 시험 착화시험
	열에 대하여	가열분해 시험 자기촉진분해온도 시험 발화점 시험
	기계적 작용에 대하여	낙추감도 시험 마찰감도 시험 충탄시험
	이물질에 대하여	-
분해의 격렬함	연 소	연속시험(燃速試驗)
	분 해	압력용기 시험 자기촉진분해온도 시험 납관(鉛管)변형 시험 탄동구포 시험 폭격(爆擊)속도 시험

2. 시험 및 평가

유기과산화물에 대한 시험법중 北川の 위험성에 대한 시험법을 간략하게 기술하면 아래와 같다¹⁷⁾.

가. 분해 또는 연소발생 용이함에 관한 시험

(1) 나화(裸化, Light)를 접촉시 연소발생이 용이함

(가) 액체의 경우 : 인화점 시험

가연성 가스 또는 증기가 공기와 혼합되어 전기불꽃, 화염 등의 착화원에 의해 착화하는 것을 인화라고 하는데, 그 물질이 공기 중에서 인화하는 최저농도의 증기를 발생시키는 온도를 그 물질의 인화점이라 한다. 바꾸어 말하면, 가연성물질의 증기압이 그 폭발한계의 하한농도($760\text{mm} \times \text{하한농도}\% \times 1/100$)mmHg에 이르는 온도이다. 측정은 인화점 측정기로 하는데 그 방법은 밀폐식(Closed cup method : C.C)과 개방식(Open cup method : O.C)이 있는데, 일반적으로 개방식은 밀폐식보다도 수치가 높게 나타난다.

많은 시판품은 각종의 용제에 의해 희석되어 있는데 인화점은 당연히 용제에 따라 크게 좌우된다. 따라서 시판되고 있는 유기과산화물의 인화점에 대해서는 순품인가, 무엇으로 희석되었는가를 주의깊게 볼 필요가 있다. 보통의 유기과산화물의 연소는 그 자체의 기화, 연소와 함께 분해생성가스(가연성)의 연소가 덧붙여지므로 용제 등 통상의 유기액체보다도 격렬하다. 인화직후의 과산화물의 분해가 늦어지는 사이에는 연소는 그다지 심하지 않으나 연소에 의해 온도가 상승하면 분해가스의 생성이 빨라져 급속히 격렬하게 연소하게 된다.

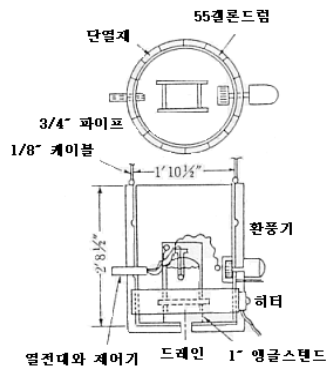
(나) 고체의 경우 : 착화시험

고체 유기과산화물에 대해서는 일정의 착화원(흑색화약 2g)을 써서 500g의 시료에 점화하여 그 연소상황을 관찰하는 방법이 쓰이고 있다. 건조된 과산화

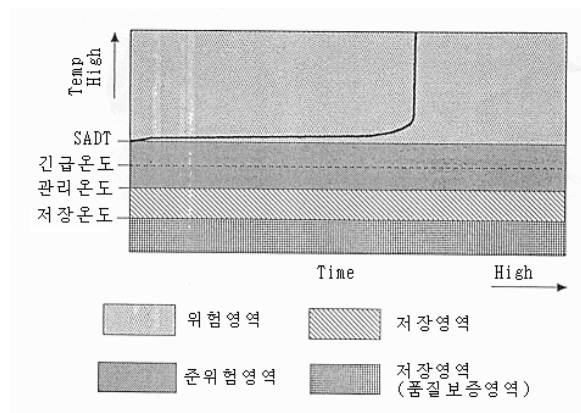
벤조일(BPO)은 이 시험에 의하면 순간적으로 연소한다(폭연). 과산화라우로일은 착화원에 접한 부분만 연소하다가 전체로 연소가 전달되는 것이 아니고 대부분이 변화없이 남는다.

(2) 열에 대한 분해발생이 용이함 : 자기촉진분해온도시험(自己促進分解溫度試驗)

분해에 의해 발생하는 열량의 영향이 외부에 방산(放散)하는 열량보다 크게 되는 온도를 구하는데 있어, 이 온도를 넘는 유기과산화물을 방치하면 온도가 점점 상승하고 급격한 분해에 이른다. 자기촉진분해온도는 (Self Accelerating Decomposition Temperature, SADT)는 Dewar 병 시험에서 1주 내에 6℃이상 발열 또는 분해하는 최저온도를 말한다. [그림4-2]와 <표4-2>는 UN의 위험물



[그림4-1] 자기가속분해 온도 시험기 구성도



[그림4-2] SADT와 시간과의 관계도

<표4-2> SADT와 안전관리온도 및 긴급배출온도 상관관계

SADT (°C)	관리온도 (°C)	긴급배출온도 (°C)
≤20	SADT-20	SADT-10
>20 and ≤35	SADT-15	SADT-10
>35	SADT-10	SADT- 5

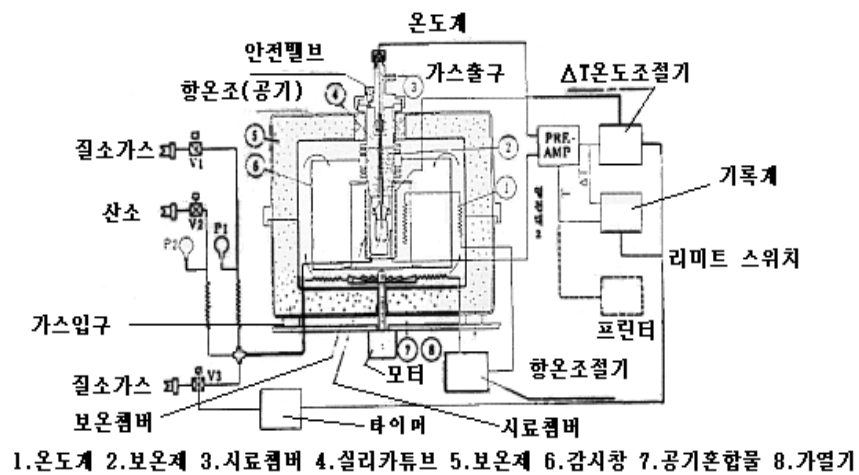
수송에 관한 권고사항에 있는 자료로서 선박수송 시 실제로 선박에서 사용되고 있는 것으로 안전상의 관리온도는 아니다. 그러나 안전상의 관리 및 긴급온도 설정 시 참고자료로서 활용할 수는 있다. SADT가 20°C보다 같거나 낮을 경우 SADT에서 20°C 낮은온도를 관리온도로 설정하고 SADT가 20°C이상 35°C이하인 경우에는 관리온도를 15°C 낮은 온도로 설정한다. 그리고 SADT가 35°C 이상인 경우에는 10°C 낮은온도를 관리온도로 설정한다. SADT는 같은 유기과산화물에 있어서도 시료의 량, 형태 등 열전도에 관계되는 요인에 따라 변할 수 있으므로 유의하여야 한다.

(가) 소량 가열의 경우 : 발포분해시험

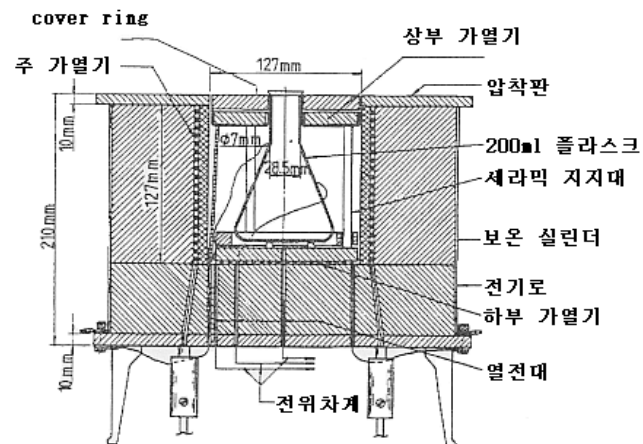
시험관에 1g의 시료를 넣고 항온수조(Water bath) 또는 항온유조(Oil bath)에 의해 3°C/min의 속도로서 시료를 가열하여 분해에 의해 발포가 일어나기 시작하는 온도를 측정한다.

(나) 다량 가열의 경우 : 가열시험

분해가 시작되는 온도는 주위조건, 시료량에 의해 변화한다. 소량시험에서 온도에 대한 감도를 얻은 후 다량의 시료를 써서 분해온도, 분해상황을 관찰한다. 지름 약 7cm, 길이 20~30cm의 원통형 알루미늄관에 시료 500g을 넣고 500W 니크롬선에 의해 5°C/min의 속도로서 시료를 가열하여 시료의 온도에 대한 분해상황을 관찰한다.



[그림4-3] 자연발화 시험장치 구성도 -고체용-



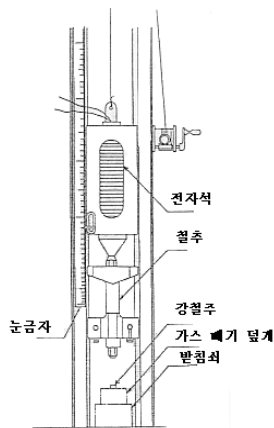
[그림4-4] 자연발화 시험장치 구성도 -액체용-

(다) 발화온도 : 발화점 시험

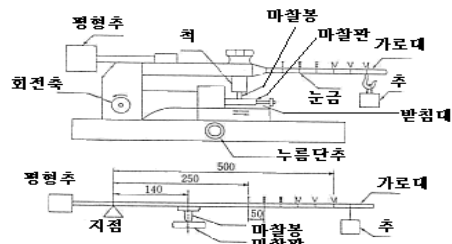
발화점(Ignition point)은 자연발화온도(Spontaneous ignition temperature) 또는 최저발화온도(Lowest ignition temperature)라고도 한다. 공기 중에서 가연성물질을 가열하는 경우 외부의 착화원 없이 스스로 연소하기 시작하는 것을 발화라고 말하는데 그 최저온도를 자연발화온도 또는 최저발화온도, 간단하게 발화점(Ignition temperature : IP)이라고 한다. 측정법은 소정온도의 장치에 0.1g의 시료를 떨어뜨려 4초 후에 발화하는 온도를 발화점으로 한다.

(3) 기계적 작용에 대해서 분해발생이 용이함

폭발을 일으키는 원인 중에서 기계적 작용에 대한 민감함을 평가하는 것으로서, 이 성질을 평가하기 위해서 낙추감도시험 및 마찰감도시험이 쓰이고 있



[그림4-5] 낙추감도 시험기 구성도



[그림4-6] BAM식 마찰감도 시험기 구성도

다. 이 두시험 모두 얻어지는 수치가 작을수록 민감한 것, 즉 위험성이 높은 것을 나타낸다. 시판되는 유기과산화물 제품은 건조된 과산화벤조일을 제외하면 폭발성물질은 없고 따라서 이들의 시험결과가 2, 3개에 대하여 약간 감도가 나타날 때 부분적인 분해가 일어나 쉽게 전체로 전달되지 않게 하기 위해 충격, 마찰에 대한 극도의 우려는 필요치 않다.

(가) 낙추감도시험

철주(鐵柱)사이에 0.1g의 시료를 놓고 5kg의 철추를 소정의 높이에서 낙하시키는 것에 의해 충격을 주어 10회의 시험 중 한번도 분해가 발생하지 않는 최고의 높이(불폭점)를 구한다.

(나) 마찰감도시험

마찰편(摩擦片)사이에 소량의 시료를 두고 소정의 압력을 가하여 마찰시킨다. 10회의 시험내에 한번도 분해가 일어나지 않는 최대압력을 마찰감도로 한다.

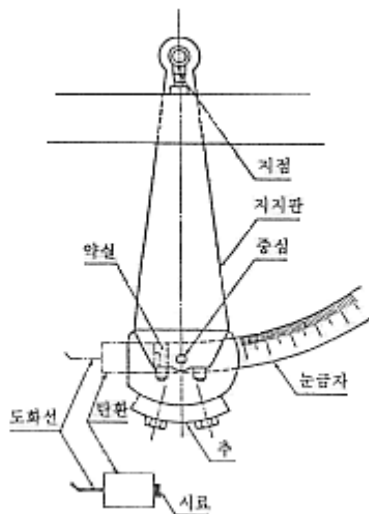
나. 분해가 격렬함에 관한 시험

(1) 폭발위력 : 탄동구포시험(彈動臼砲試驗)

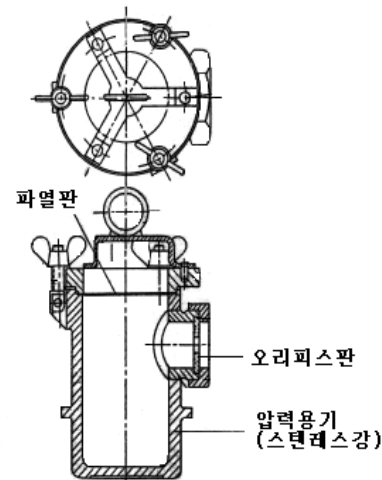
폭발성물질의 폭발위력을 측정하는 시험에서 비폭발성의 유기과산화물에 적용하여 분해의 격렬함의 척도로 할 수 있다. 트리니트로톨루엔(TNT)의 폭발위력을 100으로 하여 비교치로서 나타낸다. 탄동구포(彈動臼砲)의 수치와 물질의 폭발성과는 반드시 상관관계가 있는 것은 아니다. 예를 들면, 시험값이 23.9를 나타내는 터셔리부틸과탄산이소프로필은 알루미늄관에 의한 기폭시험에서 폭발이 인정되지 않으나 18.9를 나타내는 과산화벤조일(BPO)은 폭발한다. 시험법을 철괴(鐵塊)에 의해 고도(高度)가 밀폐된 속에 6호 뇌관(雷管)에 의해 10g의 시료를 폭발(또는 분해)시켜 TNT 폭약을 100으로하여 시료의 폭발위력을 나타낸다.

(2) 가열분해의 격렬함 : 압력용기시험(Pressure vessel test, PVT)

이 시험은 급속가열(Rapid heating)과 부분적인 밀폐의 조건하에서 과산화물의 열분해속도와 에너지를 비교하는데 이용된다. 이 시험기는 스테인레스 스틸(Stainless steel) 316 원통형 압력용기와 열원으로 구성되어 있다. 압력용기는 부피가 235ml이고 100psi 파열세기에서 작동되는 표준압력 파열판을 갖추고 있다. 이 시험기는 측벽에 가변의 틈새(구멍) 분기(Venting)판 배열을 갖는다. 분기직경은 적당한 판을 써서 1~24mm로 변화시킬 수 있다. 알루미늄 시료집게에 시료 5g을 취해 시험기 안에 놓고 분기구멍을 최대로 열어놓고 약 34℃/분의 일정한 속도로 가열한다. 만약 시료가 분해했을 때 압력판이 터지지 않으면 이



[그림4-7] 탄동구포시험기 구성도



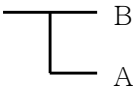
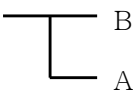
[그림4-8] 압력용기시험기 - 오란다식 -

시험은 분기구멍을 좀더 작게해서 반복시험한다. 압력판의 파열을 일으키는 가장 큰 분기구멍을 그 시료의 PVT값으로 기록한다. 또한 시료가 분해되는데 소요된 시간을 기록한다(분해에 도달하는데 필요한 온도를 추산하기 위해). 벤조일 퍼옥사이드(Benzoyl peroxide)는 순도(물이나 불순물 등)에 따라 14.9와 18.4사이의 PVT값을 갖는다.

다. 폭발성에 대한 시험 : 기폭시험(起爆試驗)

유기과산화물은 가열에 의해 분해하기 때문에 밀폐용기내에서 가열된 경우, 분해생성가스에 의해 압력이 상승하고 용기의 내압(耐壓)한도에 도달하여 용기를 파열시키는 폭발현상이 일어날 수 있지만, 이로 인해서 유기과산화물을 폭발성 물질이라고 할 수는 없다.

폭발성을 평가하기 위한 몇가지 시험법이 제안되었는데 그 중 한 방법을 소개하면 다음과 같다. 시료를 소정의 큰 철관에 넣고 기폭제의 세기를 변화시켜

6호뇌관		전폭(傳爆) 1급 부분폭발 2급
↓		
6호뇌관 + RDX 2g		전폭(傳爆) 3급 부분폭발 4급
↓		
6호뇌관 + RDX 2g		전폭(傳爆) 3급 부분폭발 4급 7급

A) 기폭되지 않는가 B) 부분적인 폭굉(Detonation) 또는 폭연(Deflagration)이 일어나거나 또는 완전히 전폭(傳爆)된 것으로 판정한다.

이와 같은 기폭시험에서 과산화벤조일에 대해서 4급이라는 결과를 얻고 있는데, 시판되는 유기과산화물 제품 중에서 폭발성을 갖고 있으리라고 생각되는

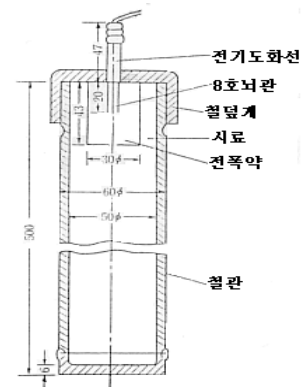
것은 건조상태의 과산화벤조일 뿐이다. 이때 폭굉(Detonation)이라 함은 폭발 범위내 어떤 농도상태에서 반응속도가 급격히 증가하여 음속(약 340m/sec)을 초과하는 경우를 폭굉이라고 하는데 이 과정에서 발생하는 충격파동이 큰 파괴력을 갖는 압축파를 형성한다. 폭굉은 대체로 음속의 4~8배(1,000m/sec ~ 2,700m/sec)정도의 고속충격파가 형성된다. 또한 폭속(爆速)이 음속(音速)이하로서 30m/sec ~ 10m/sec을 나타낼 때 폭연(Deflagration)이라고 한다.

(1) 알루미늄관 기폭시험

직경 7cm, 길이 20cm의 원통형 알루미늄관에 300g의 시료를 넣고 6호 뇌관(雷管)에 의해 기폭(起爆)되어 알루미늄관의 파열상황을 Blank와 비교하여 시료가 폭발하는지 안하는지를 판정한다.

(2) 철관 기폭시험

내경 27mm, 길이 250mm의 가스용 철관에 시료 약 100g을 넣고 TNT 2g과 6호뇌관(雷管)에 의해 기폭하여 철관의 파열상황을 Blank와 비교하여 시료가 폭발하는지 안하는지를 판정한다.

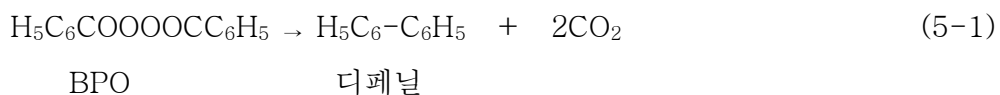


[그림4-9] BAM식
50/60 철관기폭시험기
구성도

제 5 장 벤조일퍼옥사이드(BPO)의 열분해위험성 평가

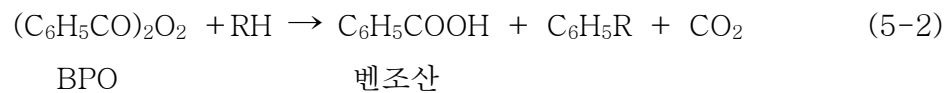
1. 개요

벤조일퍼옥사이드(BPO)는 산업안전에관한규칙에서는 폭발성물질, 소방법에
서는 제5류위험물 그리고 미국방화협회(NFPA)²²⁾에서는 98% BPO를 폭발적인
분해를 통한 폭연(Deflagratidn)위험을 일으킬 수 있는 I 등급 유기과산화물
로, 78% BPO는 빠른 연소와 반응위험성이 큰 물질로서 III등급 유기과산화물
로 분류하고 있다. BPO에 의한 사고는 국내에서는 발생하지는 않았지만 제2장
의 사고사례에서 기술한 것과 같이 배합, 재결정, 소분, 건조공정 등에서 많은
사고가 발생하고 있다. BPO는 100℃ 전후에서 백연을 내며 격렬하게 분해하고
폭발의 위험이 있으며 일단 착화되면 순간적으로 분해하고 유독성의 검은연기
(디페닐)를 발생시키면서 연소한다^{5,15,25,28)}.

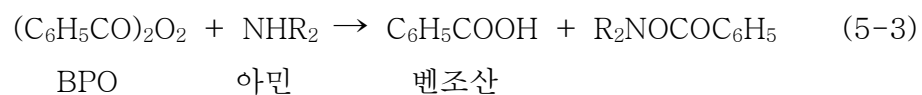


또한 폭발성이 매우 강한 강산화제로서 유기물, 환원성물질, 가연성물질, 디메
틸아민(Dimethylamine), 황화디메틸(Dimethylsulfate)과 접촉하면 화재·폭발을
일으킨다(<표2-5> 참조)²³⁾. 특히 98% BPO와 같이 건조상태일 때는 약간의
열 또는 충격, 마찰에 의해 폭발적으로 분해가 일어나기 쉽다^{25~27)}. 또한 빛은

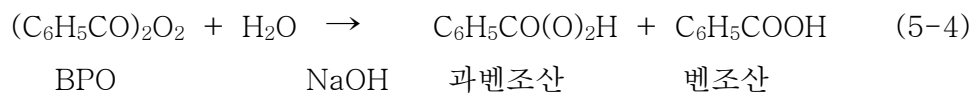
분해를 촉진시킨다. 벤젠, 톨루엔 디페닐(Diphenyl) 등의 용매 중에서 가열하면 식 (5-2)와 같은 반응이 일어난다⁵⁾.



아민류와는 식(5-3)과 같이 반응한다



클로로포름 용매중에서 가성소다(NaOH) 존재하에서 식(5-4)와 같이 가수분해된다.



따라서 제조공정 뿐만 아니라 저장 및 취급 시에도 혼재금지물질(Incompatible material)과의 접촉에 특히 유의하여야 한다.

열분해 시 발열개시온도와 같은 열적감도 인자나 분해열과 같은 열적위력 인자는 제품의 상태나 측정조건에 따라 그 결과가 차이가 있다. 국내에서 생산되어 유통되고 있는 벤조일퍼옥사이드(BPO)는 대부분이 수분이 25% 함유되어 있는 75% BPO가 대부분으로 주로 EPS 중합개시제로서 사용되고 있으며, 95% BPO는 그 위험성이 매우 크기 때문에 수분이 문제가 되는 일부 반응에

서 사용되고 있다. 밀가루 표백제로 주로 사용되고 있는 27% BPO는 안정제로서 황산칼슘(CaSO_4)이 사용된다. 이와같은 다양한 형태의 BPO는 열적인 조건에 따라 물리적인 변화량이 달라지게 된다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 유통되고 있는 75%, 95% BPO의 열안정성을 시차주사열량분석(DSC), 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)을 통하여 검토하기로 하였다. BPO의 열분해 시 승온속도, 분위기기체, 분위기기체의 압력이 변화함에 따라 열분해에 관계되는 물리적 변화량이 어떤 영향을 받는지를 실험을 통하여 알아보았다. 또한 실험결과로부터 활성화에너지(E_a), 일정온도에서의 반감기와 속도상수, 일정온도에서의 분해시간, 일정분해율에서의 분해시간과 분해온도 등 열안정성 데이터를 산출하여 유기과산화물 사용시 유용한 정보로서 활용하고자 하였다.

2. 제조방법

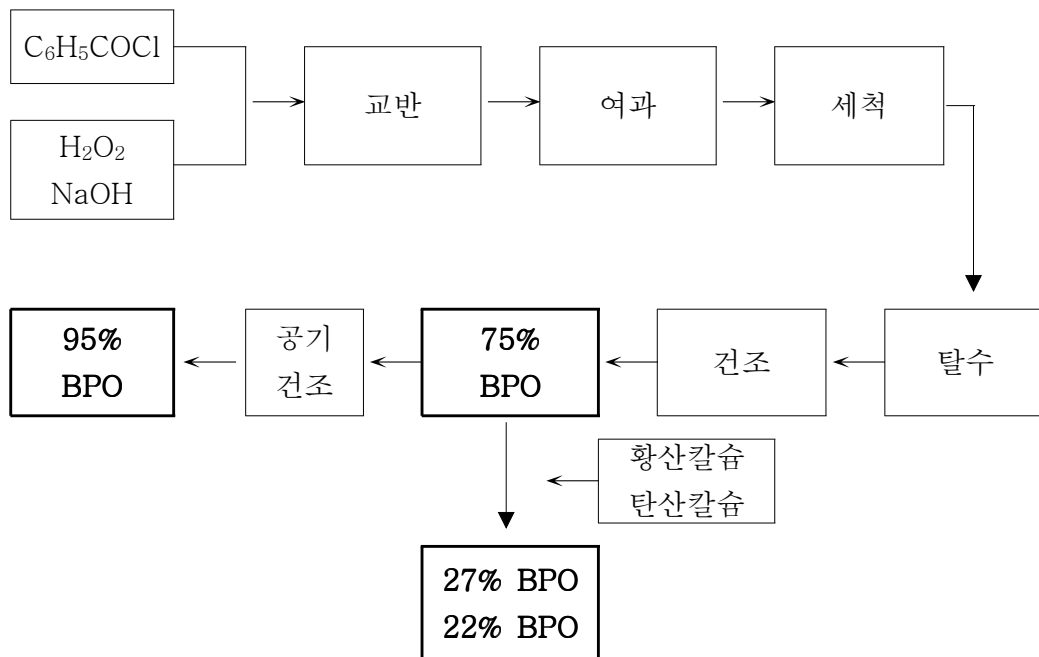
벤조일퍼옥사이드(BPO)는 디벤조일퍼옥사이드, 과벤등으로 명명되고 있다. 그 제조 방법은 [그림5-1]에 나타난 바와 같이 염화벤조일($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$)을 과산화수소(H_2O_2), 가성소다(NaOH)와 반응으로부터 만들어진 과산화나트륨과 반응시켜 제조한다. 여과후 생성된 함유율 40%의 BPO를 탈수공정에서 함유율 75%의 BPO로 탈수하여 75% BPO를 생산하고, 95% BPO는 75% BPO를 공기 건조하여 얻는다. 또한 27% BPO는 75% BPO에 안정제로서 황산칼슘(CaSO_4)이나 탄산칼슘(CaCO_3)을 넣어 제조한다.

3. 실험

가. 시료 및 기기

(1) 시료

본 연구에 사용된 벤조일퍼옥사이드(Benzoyl peroxide, BPO)는 국내에서 생산되어 시판, 수출되고 있는 제품 중에서 95%, 75%, 27% BPO를 제조업체로부터 분석 의뢰 받아 사용하였다. 95%, 75%BPO는 수분이 5, 25%함유되어 있고, 27%BPO는 황산칼슘(Calsium sulfate, CaSO_4)이 안정제로서 73% 들어 있는 제품을 사용하였다.



[그림5-1] 벤조일퍼옥사이드(BPO) 제조공정도

(2) 실험장치

본 연구에서 실험시료의 열분해 위험성평가에 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)와 시차열분석(DTA)을 동시에 측정할 수 있는 SDT 을 사용하였다. DSC, SDT는 미국 TA Instruments Inc.의 DSC 2910, SDT 2960 모델을 사용하였다. 또한 고압하에서 실험시료의 열분해특성을 측정하기 위하여 고압용 시차주사열량측정기인 PDSC(Pressure differential scanning calorimeter, 미국 TA Instruments Inc, 측정범위 0 ~ 68kg/cm²G)을 사용하였다.

나. 실험방법

DSC분석 시 승온속도를 20, 10, 5, 2.5℃/min로 변화시키고 시료량은 약 1.0mg, 공기와 질소 분위기기체하에서 측정하였다. 고압용 시차주사열량계(Pressure DSC)에 의한 분석 시 DSC와 같은 조건하에서 압력을 0, 41.5kg/cm²G로 변화시키면서 측정하였다. DSC의 시료용기는 알루미늄(Al)재질의 Hermetic pan(내압 2 ~ 3기압)²⁷⁾을 Encapsulating press기를 이용하여 밀봉 후 사용하였다. 열량측정은 Indium metal(mp 156.4℃, 융해열 781cal/mol)²⁹⁾을 이용하여 열량을 보정한후 측정하였다. 질소기체 중에서의 측정은 질소기체로 DCS셀(Cell)을 약20kg/cm²G정도 가압, 방출 조작을 4 ~ 5회 반복하여 셀 내부를 완전히 질소기체로 치환시킨후 실험을 실시하였다.

열중량분석(TG)은 승온속도를 20, 10, 5, 2.5℃/min로 변화시키면서 시료량은 약 4 ~ 5mg 으로 하여 측정하였다. 분위기기체는 공기와 질소기체를 사용하였으며 이들 기체를 50 ~ 60ml/min 속도로 파지(Purge)시키면서 측정하였다. TG분석 시 시료용기는 백금(pt)제를 사용하였고 표준물질로서는 산화알루미늄(Al₂O₃)을 5.0mg정도 사용하였다.

4. 실험 결과

가. 시차주사열분석(DSC)

(1) 승온속도 영향

95%, 75% 그리고 27% BPO를 공기와 질소분위기하에서 압력을 각각 0 과 41.5kg/cm²G로 하고 승온속도를 20, 10, 5, 2.5℃/min까지 변화시켰을 때의 DSC 분석 결과를 <표5-1>에 요약하였다.

(가) 95% BPO

[그림5-1]은 95% BPO 약 1.0mg을 공기 1기압 분위기 하에서 승온속도를 20, 10, 5, 2.5℃/min까지 변화시켰을 때의 분해곡선으로 승온속도가 감소함에 따라 DSC곡선이 저온측으로 이동하는것을 보여주고 있다. 이와 같은 조건하에서 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m), 및 발열종료온도(T_f)는 승온속도가 감소하면서 보다 낮은 온도로 이동하여 발열개시온도(T_o)는 승온속도가 20℃/min에서 2.5℃/min으로 변함에 따라 대략 110℃에서 106℃로 4℃ 낮게 측정되었다. 발열최대온도(T_m)는 115℃에서 107℃로 8℃, 그리고 발열종료온도(T_f)는 169℃에서 147℃로 21℃ 낮게 측정되어 온도의 강하폭은 발열개시온도(T_o)나 발열최대온도(T_m) 보다 발열종료온도(T_f)에서 보다 크게 나타나고 있다. 같은 조건하에서 분위기기체를 질소로 하였을 경우에도 분해곡선은 승온속도가 감소함에 따라 저온측으로 이동하여 발열개시온도(T_o)의 경우 109℃에서 105℃로 4℃ 낮게 측정되었다. 발열최대온도(T_m), 발열종료온도(T_f)도 각각 11℃, 30℃ 낮게 측정되었다. 질소, 0kg/cm²G, 승온속도 10℃/분일 때 발열개시온도(T_o)는 107℃로서 S. Morisaki의 결과³⁰⁾ 98℃보다 9℃ 높게 나타나고 있는데 이 차이는 BPO의 함유량의 차이나 측정조건의 차이에 의한 것으로 생각된다.

분위기기체의 압력이 $41.5\text{kg/cm}^2\text{G}$ 일 때에도 승온속도가 감소함에 따라 분해곡선은 저온측으로 이동하여 공기중에서 발열개시온도(T_o)는 112°C 에서 108°C 로 4°C 낮게 측정되었다. 발열최대온도(T_m), 발열종료온도(T_f)도 각각 7°C , 24°C 낮게 측정되어 고압하에서도 승온속도가 감소함에 따른 온도의 감소폭은 발열개시온도(T_o) 나 발열최대온도(T_m) 보다 발열종료온도(T_f)에서 보다 크게 나타나고 있다. 또한 분위기기체가 질소일 경우에도 발열개시온도(T_o)는 109°C 에서 105°C 로 4°C 낮게 측정되었고 발열최대온도(T_m)와 발열종료온도(T_f)도 각각 10°C , 29°C 낮게 측정되었다.

[그림5-1]에서 베이스라인(Baseline)과 분해곡선의 둘레로부터 구한 면적이 분해 시의 발열량(Q_{DSC})으로서 공기 1기압 분위기하에서 승온속도를 20°C/min 에서 2.5°C/min 으로 감소시켰을 때 326cal/g 에서 304cal/g 으로 22cal/g 적게 측정되었다. 분위기기체가 질소일 때에도 승온속도가 감소함에 따라 308cal/g 에서 395cal/g 으로 13cal/g 적게 측정되었다. 분위기기체의 압력을 $41.5\text{kg/cm}^2\text{G}$ 로 변화시키었 때에도 승온속도가 작을수록 발열량(Q_{DSC})은 공기일 때 24cal/g , 질소일 때 14cal/g 적게 측정되었다. 질소, $0\text{kg/cm}^2\text{G}$, 승온속도 10°C/min 일 때 발열량(Q_{DSC})은 304cal/g 으로 S. Morisaki³⁰⁾의 결과 316cal/g 보다 12cal/g 적게 나타나고 있는데, 이것은 시료나 측정조건의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

이와같은 결과로 볼 때 발열개시온도(T_o)와 발열량(Q_{DSC})은 발열종료온도(T_f)보다 승온속도변화에 대한 영향을 작게 받는 것으로 나타나고 있다. 일반적으로 다른 분해반응에 있어서도 이와 같은 현상이 일어나는 경우가 많은데 반응성화합물질의 분해개시온도(T_o)를 DSC나 DTA에 의해 측정할 경우에는 가능한 한 승온속도를 작게 하는 것이 바람직하다. 그러나 승온속도를 너무 지나치게 낮추면 베이스라인으로부터 피크를 판정할 수 없는 어려움이 있다. 이에 대한 주요한 이유로서 노(爐)의 온도가 항상 시료온도보다 높고 또한 대부분의 물질은 반응과정에서 유도기를 갖게 되어 초기반응속도가 늦어지게 된다. 따라서 승온속도가 큰 경우에는 DSC나 DTA에서 발열을 검출하기까지 시

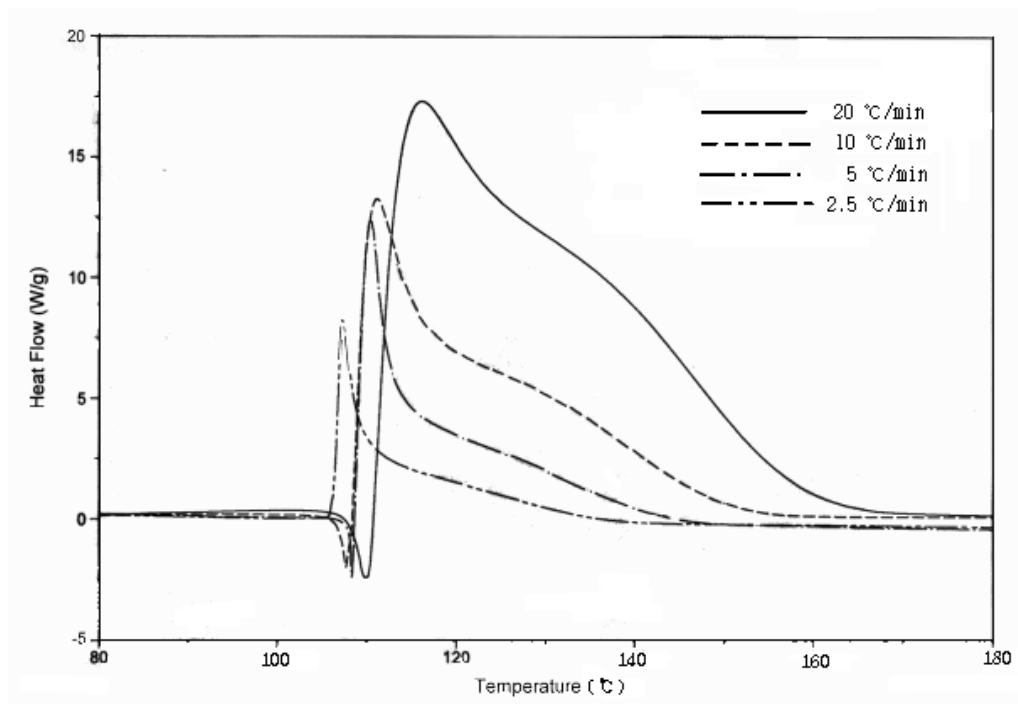
<표5-1> BPO DSC 열분석 결과

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			
		승온 속도 (℃/min)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ² G)	발열개시 온도 T _o (℃)	발열최대 온도 T _m (℃)	발열종료 온도 T _f (℃)	발열량 Q(cal/g)
1	BPO(95%)	20	공기	0.0	110.42	115.76	169.00	326.20
		"	"	41.5	112.86	117.33	174.00	418.50
2		"	질소	0.0	109.89	114.37	171.00	308.60
		"	"	41.5	109.33	115.33	174.00	407.14
3		10	공기	0.0	108.39	110.22	158.00	317.32
		"	"	41.5	110.27	114.20	164.00	408.40
4	BPO(75%)	"	질소	0.0	107.91	111.00	158.00	304.60
		"	"	41.5	107.02	109.64	162.00	405.00
5		5	공기	0.0	108.71	110.48	153.00	306.00
		"	"	41.5	110.21	111.88	156.00	400.10
6		"	질소	0.0	106.97	108.46	155.00	303.80
		"	"	41.5	106.28	107.87	158.00	398.90
7	BPO(75%)	2.5	공기	0.0	106.29	107.49	147.00	304.60
		"	"	41.5	108.17	110.67	150.00	394.20
8		"	질소	0.0	105.34	106.69	141.00	295.00
		"	"	41.5	105.17	105.73	145.00	393.17
9		20	공기	0.0	109.87	113.81	170.00	301.80
		"	"	41.5	110.35	115.79	172.00	400.10
10	BPO(75%)	"	질소	0.0	109.34	113.89	172.00	290.11
		"	"	41.5	106.81	111.84	166.00	386.30

- 다음 페이지 계속 -

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			
		승온 속도 (℃/min)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ² G)	발열개시 온도 T _o (℃)	발열최대 온도 T _m (℃)	발열종료 온도 T _f (℃)	발열량 Q(cal/g)
11	BPO(75%)	10	공기	0.0	107.21	109.80	161.00	291.70
		"	"	41.5	108.74	111.76	161.00	395.24
12		"	질소	0.0	107.24	110.20	160.00	284.70
		"	"	41.5	103.21	105.97	158.00	385.00
13		5	공기	0.0	106.97	109.94	154.00	288.60
		"	"	41.5	107.12	111.27	155.00	391.40
14		"	질소	0.0	107.15	108.64	154.00	283.30
		"	"	41.5	102.90	104.67	145.00	375.29
15		2.5	공기	0.0	105.82	106.88	137.00	278.90
		"	"	41.5	106.70	107.47	141.00	391.00
16		"	질소	0.0	105.19	106.56	145.00	280.72
		"	"	41.5	102.34	103.42	141.00	380.10
17	BPO(27%)	10	공기	0.0	108.25	111.52	146.00	99.20
		"	"	41.5	111.04	112.75	163.00	170.40
18		"	질소	0.0	107.86	110.16	162.00	81.53
		"	"	41.5	107.48	109.52	140.00	165.85

간 경과나 반응 종료 후 베이스라인으로 되돌아가기까지의 시간 경과 사이에 전기로의 온도가 다시 상승하게 되어 전반적으로 고온 측에 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.



[그림5-1] BPO(95%) DSC 열분해 시 승온속도별 발열분해곡선(공기, 0kg/cm²G)

(나) 75% BPO

75% BPO의 경우에도 95% BPO와 유사한 결과를 나타내고 있는데 공기 0 kg/cm²G 조건하에서 승온속도를 변화시키었을 때 2.5°C/min에서 발열개시온도 (T_o)는 105°C, 20°C/min에서 110°C로 5°C 상승하였고 분위기기체를 질소로 하였을 경우에는 2.5°C/min에서 105°C, 20°C/min에서 109°C로 4°C 상승하였다.

분위기기체의 압력을 $41.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 으로 하였을 때 공기중에서는 승온속도 2.5°C/min 에서 발열개시온도(T_0)는 104°C , 20°C/min 에서 110°C 로 6°C 상승하였고 분위기기체를 질소로 하였을 경우에는 2.5°C/min 에서 102°C , 20°C/min 에서 106°C 로 4°C 상승하였다.

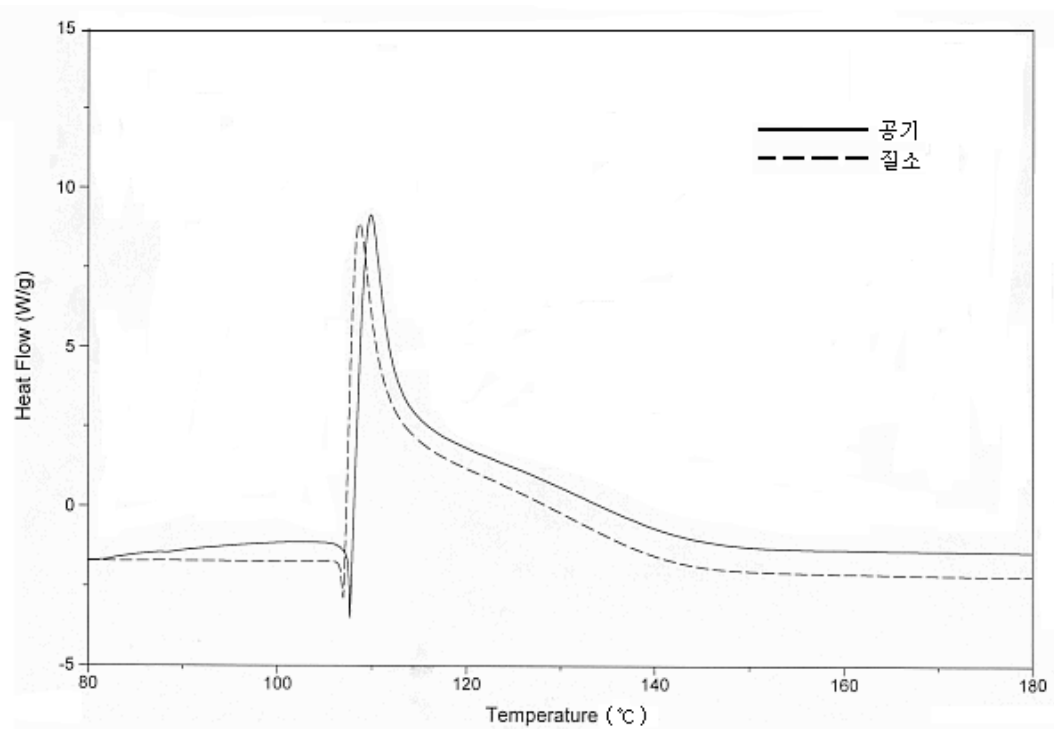
발열량(Q_{DSC})은 공기 $0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 조건하에서 승온속도 2.5°C/min 에서 278 cal/g , 20°C/min 에서 301 cal/g 로 23 cal/g 상승하였고 분위기기체를 질소로 하였을 경우에는 2.5°C/min 에서 280 cal/g , 20°C/min 에서 290 cal/g 으로 10 cal/g 상승하였다. 분위기기체의 압력을 $41.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 으로 하였을 때 발열량(Q_{DSC})은 공기중에서는 승온속도 2.5°C/min 에서 391 cal/g , 20°C/min 에서 400 cal/g 으로 9 cal/g 상승하였고 분위기기체를 질소로 하였을 경우에는 2.5°C/min 에서 380 cal/g , 20°C/min 에서 386 cal/g 로 6 cal/g 상승하였다.

발열종료온도(T_f)의 경우, 공기 $0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 조건하에서 승온속도 2.5°C/min 에서 137°C , 20°C/min 에서 175°C 로 약 38°C 증가하였고 질소 $0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 조건하에서는 승온속도가 2.5°C/min 일 때 141°C 에서 20°C/min 일 때 172°C 로 31°C 증가하였다. 공기분위기하에서 압력을 $41.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 으로 변화시켰을 때 승온속도 2.5°C/min 에서 발열종료온도(T_f)는 141°C , 20°C/min 일 때 170°C 로 29°C 증가하였다. 또한 분위기기체가 질소일 경우에는 2.5°C/min 때 141°C 에서 20°C/min 일 때 168°C 로 27°C 증가하였다. 75% BPO의 경우에도 발열개시온도(T_0)나 발열량(Q_{DSC})보다 발열종료온도(T_f)가 승온속도에 영향을 크게 받는것으로 나타나고 있다.

(2) 분위기기체 영향

[그림5-2]는 승온속도 5°C/min , 압력 $0 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 에서 분위기기체의 변화에 따른 발열곡선으로 분위기기체의 차이에 의한 발열개시온도(T_0)의 차이는 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 즉, 95% BPO의 경우 승온속도의 변화에 관계없이 공기일 경우가 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 질소일 경우보다 높으나 75%, 27% BPO의 경우에는 거의 같게 나타나고 있다. 발열량은 95% BPO의 경우 승온속도가 20°C/min 일

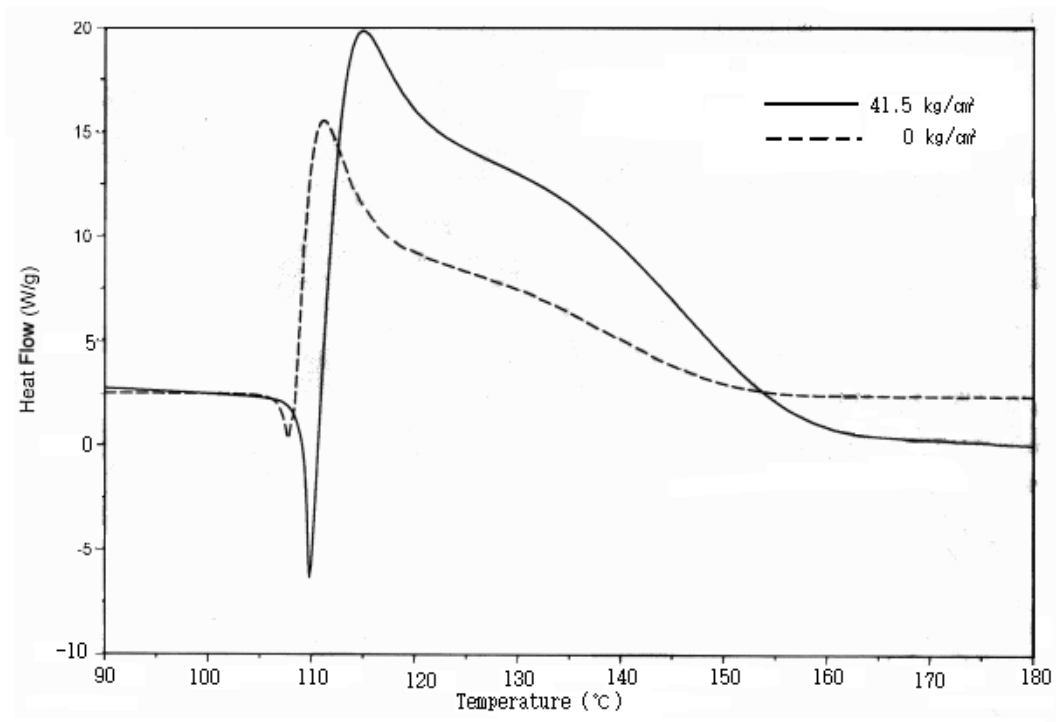
때 18cal/g, 10℃/min 13cal/g, 5℃/min 3cal/g, 2.5℃/min 9cal/g 분위기기체가 공기일 때가 질소일 경우보다 크게 나타나고 있다. 이와같은 현상은 정도의 차이는 있지만 75% BPO, 27% BPO에서도 나타나고 있다. 이와같은 결과로 볼 때, 발열개시온도는 분위기기체가 공기와 질소일 경우 그 차이는 거의 없으나 발열량은 그 차이가 나타나고 있다.



[그림5-2] BPO(75%) DSC 열분해시 분위기기체별 발열곡선
(압력 0kg/cm²G, 승온속도 5℃/min)

(3) 압력 영향

[그림5-3]은 승온속도 20℃/min, 분위기기체가 공기일 때의 압력 변화에 따른 발열곡선으로 분위기기체의 압력이 0kg/cm²G 에서 41.5kg/cm²G 로 변함에 따라 발열개시온도는 1~2℃ 고온부로 이동하고 있는데 분위기기체에 대한 차이는 거의 없었다. 발열종료온도도 대략 1~5℃ 정도 고온부로 이동하였으나 분위기기체에 대한 차이는 거의 없었다. 발열량은 압력이 0kg/cm²G에서

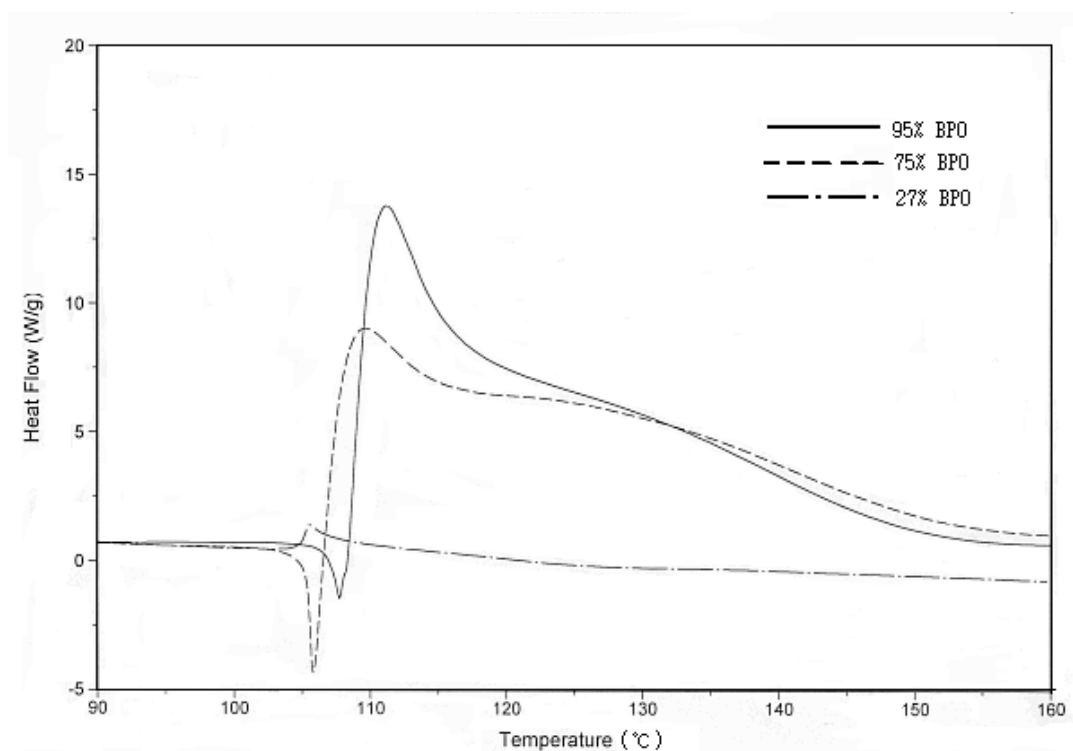


[그림5-3] BPO(95%) DSC 열분해시 분위기기체 공기 압력영향 곡선

41.5kg/cm²G 로 증가하면 대부분 크게 증가하고 있다. 95% BPO의 경우 분위기 기체체가 공기일때 90~95cal/g 증가하고 질소일 때도 90~100cal/g 발열량이 크게 증가하였다. 이와같은 현상은 75%, 27% BPO에서도 비슷하게 나타나고 있다.

(4) 함유량 영향

[그림5-4]는 BPO의 함유량 변화에 따른 DSC 분해곡선의 영향을 나타낸 것으로 27% BPO의 경우, 공기 0kg/cm²G 조건하에서 승온속도가 10℃/min 일



[그림5-4] DSC 열분해 시 BPO 함유량 변화 곡선

때 발열개시온도가 108℃로서 95% BPO 108℃, 75% BPO 107℃로 BPO 함유량 차이에 따른 발열개시온도의 차이는 거의 없었다. 공기 41.5kg/cm²G 조건하에서는 승온속도가 10℃/min 일 때 발열개시온도가 111℃로서 95% BPO 110℃ 75% 107℃로 분위기기체의 압력이 41.5kg/cm²G일 때도 BPO 함유량 차이에 따른 발열개시온도의 차이는 거의 없었다. 발열량의 경우, 공기 0kg/cm²G 조건하에서 승온속도가 10℃/min 일 때 발열량은 99cal/g로서 95% BPO 317cal/g, 75% BPO 291cal/g로 약 200~220cal/g 정도 작게 나타나 BPO 함유량 차이에 따라 발열량은 차이가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 공기 41.5kg/cm²G 조건하에서도 승온속도가 10℃/min 일 때 발열량은 170cal/g로서 95% BPO 408cal/g, 75% BPO 395cal/g보다 약 225~240cal/g 작게 나타나고 있다. 발열종료온도의 경우, 공기 0kg/cm²G 조건하에서 승온속도가 10℃/min 일 때 발열종료온도가 146℃로서 95% BPO 158℃, 75% BPO 161℃보다 12~15℃낮게 나타나고 있다. 공기 41.5kg/cm²G 조건하에서도 승온속도가 10℃/min 일 때 발열종료온도가 163℃로서 95% BPO 164℃, 75% 161℃로 BPO 함유량 차이에 따른 발열종료온도 차이는 거의 없었다. 또한 이와같은 결과로 볼 때, BPO 함유량 차이에 따라 발열개시온도는 그 차이가 거의 없으나 발열량, 고압하에서의 발열종료온도는 그 차이가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

나. 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)

(1) 승온속도 영향

TG의 경우도 DTA나 DSC와 같이 분해되면 중량감소가 승온속도의 영향을 받는다. [그림5-5]는 BPO 4.0~6.0mg을 공기 1atm 분위기하에서 승온속도를 2.5, 5, 10, 20℃/min으로 변화시켜 가열 분해시켰을 때의 중량감소율을 나타낸 것으로 승온속도가 낮을수록 분해온도가 저온측으로 이동함을 나타내 주고 있다. 공기 1기압 조건하에서 분해개시온도는 승온속도가 2.5℃/min일 때 104℃로 승온속도가 20℃/min일 때의 107℃ 보다 3℃ 낮은 온도에서 분해가 시작되

고 있다. 따라서 반응성화합물질의 분해개시온도를 결정할 경우에는 가능한 승온속도를 작게하는 것이 좋으나 일반적으로 TG곡선에 의해 베이스라인으로부터 중량감소의 개시온도를 읽는 것이 곤란하다. 이 점은 DTA나 DSC의 경우와 같다. TG의 경우에 있어서도 분해등의 반응이 단일 단계반응으로 되는 경우에는 승온속도의 증가와 같이 TG곡선은 고온측으로 평형이동하게 된다.

(2) 분위기기체 영향

BPO를 TG에 의한 열분석시 분위기기체의 영향은 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 분위기기체를 공기와 질소로 하여 측정하였을 때 승온속도가 20℃/min 일 때 107℃와 106℃로서 그 차이는 거의 없었다. 이와 같은 결과는 95% BPO와 75% BPO에서 같게 나타나고 있다.

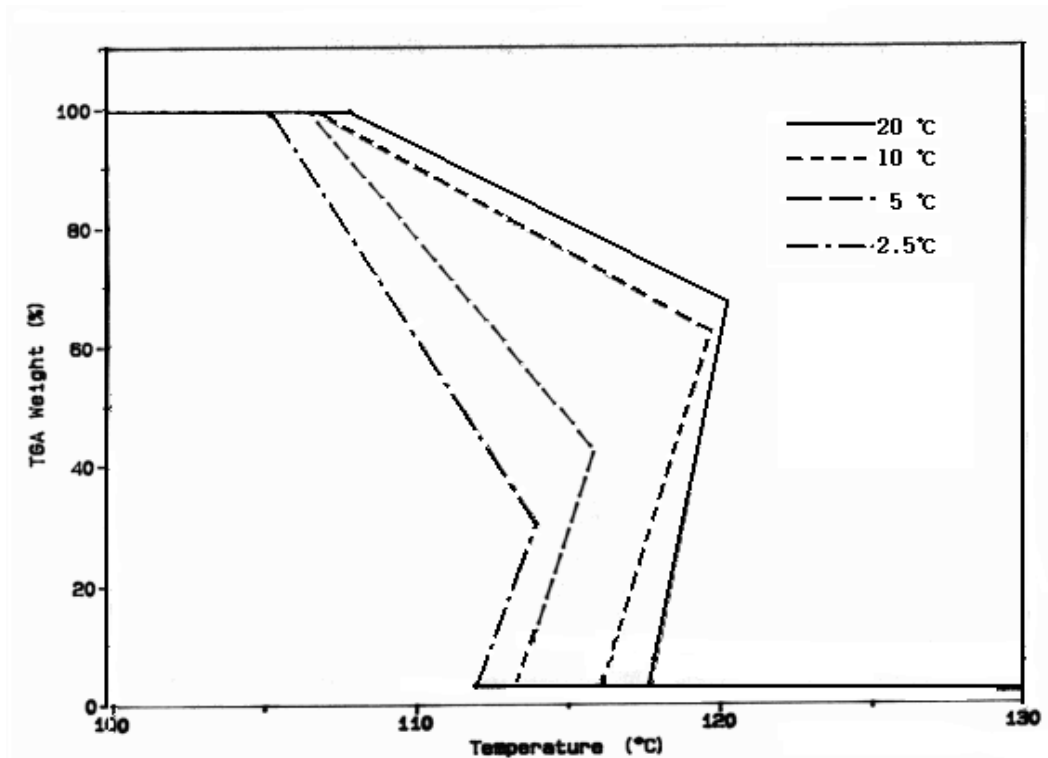
(3) 분해속도

화합물질이 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 TG곡선만으로는 발열반응인지 흡열반응인지를 구별할 수가 없다.

<표5-2> BPO 중량분석(TG) 결과

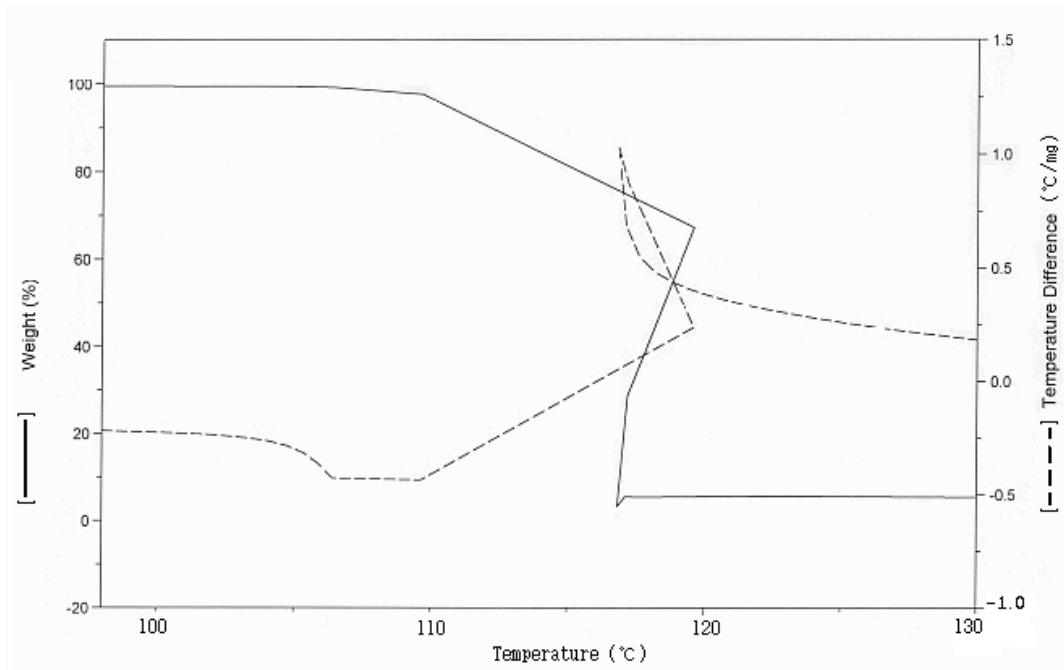
번호	물질명	승온 속도	분해온도 (℃)		중량감소율 (wt%)		분해율 (wt%)	
			공기	질소	공기	질소	공기	질소
1	BPO (95%)	20	107.50-120.22	106.74-119.06	100-67.2	100-62.0	32.8	38.0
			120.22-117.54	119.06-116.92	67.2-5.7	62.0-6.7	94.3	93.3
		10	106.88-119.73	105.13-116.79	100-62.0	100-71.0	38.0	29.0
			119.73-115.98	116.79-114.51	62.0-7.3	71.0-6.3	92.7	93.7
		5	106.38-119.64	104.6-114.37	100-89.0	100-58.7	11.0	41.3
			119.64-114.15	114.37-113.04	89.0-10.3	58.7-4.7	89.7	95.3
		2.5	104.11-117.37	103.26-113.71	100-68.7	100-53.3	31.3	46.7
			117.37-112.68	113.71-111.16	68.7-2.7	53.3-7.7	97.3	92.3
2	BPO (75%)	20	107.1-121.0	107.54-121.34	87.2-57.6	83.7-52.7	29.6	31.0
			121.0-118.5	121.34-118.79	57.6-3.2	52.7-4.7	84.0	79.0
		10	111.65-115.42	104.73-116.52	98.0-61.3	83.1-53.8	36.7	29.3
			115.42-114.40	116.52-114.11	61.3-12.0	53.8-8.5	86.0	74.6
		5	106.07-118.04	103.93-116.52	82.3-68.7	82.0-70.0	13.6	12.0
			118.04-114.82	116.52-112.59	68.7-4.3	70.0-6.7	78.0	75.3
		2.5	105.18-119.64	101.29-114.51	81.3-62.3	82.3-69.0	19.0	13.3
			119.64-113.39	114.51-112.10	62.3-2.0	69.0-6.7	79.3	75.6
3	BPO (27%)	20	121.76-124.1	85.6-112.6	98.0-95.2	99.0-97.0	2.8	2.0
			124.1-123.32	112.6-117.5	95.2-74.4	97.0-79.0	23.6	20.0



[그림5-5] BPO(95%) 열중량 분석시 승온속도 변화에 따른 분해곡선

따라서 열분석에 있어서 발열적인 분해온도나 발화온도를 논의하는 경우에는 TG, DTA 및 DSC곡선을 모두 검토할 필요가 있다.

[그림5-5]에서 보면 BPO는 104~107°C사이에서 분해가 시작된 다음 117~120°C에서 30~40%분해가 일어나고 112~117°C 사이에서 분해가 완료되는 것으로 나타나고 있는데 이것은 발열분해반응이 격렬하게 진행되어 나타나는 현



[그림5-6] 95% BPO의 공기분위기하에서 TG 및 DTA곡선

상으로 [그림5-6]의 DTA곡선을 보면 잘 나타나 있다. DTA곡선을 보면 100℃ 부근에서 BPO의 용융에 따른 흡열이 일어나다가 동시에 분해반응으로 인하여 급격한 발열이 일어나는 것을 나타내고 있다. 이와 같은 결과로 부터 BPO가 ADCA와 같이 고체상태에서 분해가 일어나는 것이 아니라 액체상태에서 분해가 일어남을 알 수 있다. 이와 같은 분해반응은 매우 빠르게 진행되어 95% BPO의 경우 8~14초 이내에 분해반응이 완료되어 폭발적으로 진행되었다.

5. 결과 고찰

가. 발열개시온도

일반적으로 열분석에서 승온속도를 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하는 경우가 많으며 여기서의 발열개시온도(T_o)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 Coates³¹⁾ 등은 자사제품의 간이 발열시험에서 발열개시온도와 플랜트의 최대허용운전온도와의 차가 100°C 이상이면 안전하고 이 이하이면 위험한 것으로 제안하고 있다. 즉 발열개시온도(T_o)보다 100°C 낮은 온도에서 취급되면 발열반응이 개시될 가능성이 적고, 특히 상세한 위험성평가(예를 들면 ARC 등)를 할 필요가 없다고 제시하였다. 그러나 Hofelish³²⁾ 등은 활성화에너지가 $20\text{kcal}/\text{mol}$ 이하의 반응에서는 이 100°C 의 기준이 성립되지 않는다고 지적하고 이 경우는 보다 상세한 시험이 필요하다고 제시하였다. 이에 대하여 Noriaki Tanaka 등이 활성화에너지가 $200\text{cal}/\text{g}$ 이하인 비교적 위험성이 높은 물질에 대해서 실험한 결과에 의하면 시차주사열량계(DSC)에서의 $T_{o,DSC}$ 와 가속속도열량계(ARC)에서의 $T_{o,ARC}$ 의 상관관계에서 대부분은 100°C 의 기준을 만족하고 있지만 100°C 이상의 차가 생기는 물질도 위험성이 높은 물질이 있어 운전온도와의 차가 상당한 여유가 없는 한 ARC 등의 위험성평가 시험을 행하는 것이 적절하다고 제안하였다^{33,34)}.

BPO의 경우 DSC 에서 승온속도를 $2.5 \sim 20/\text{min}$ 으로 하였을 때 발열개시온도가 $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 로서 최대허용운전온도가 $5 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 이하이면 발열반응이 일어날 가능성이 적다고 볼 수 있어 실온 이하로 저장하는 것이 안전하다고 할 수 있다.

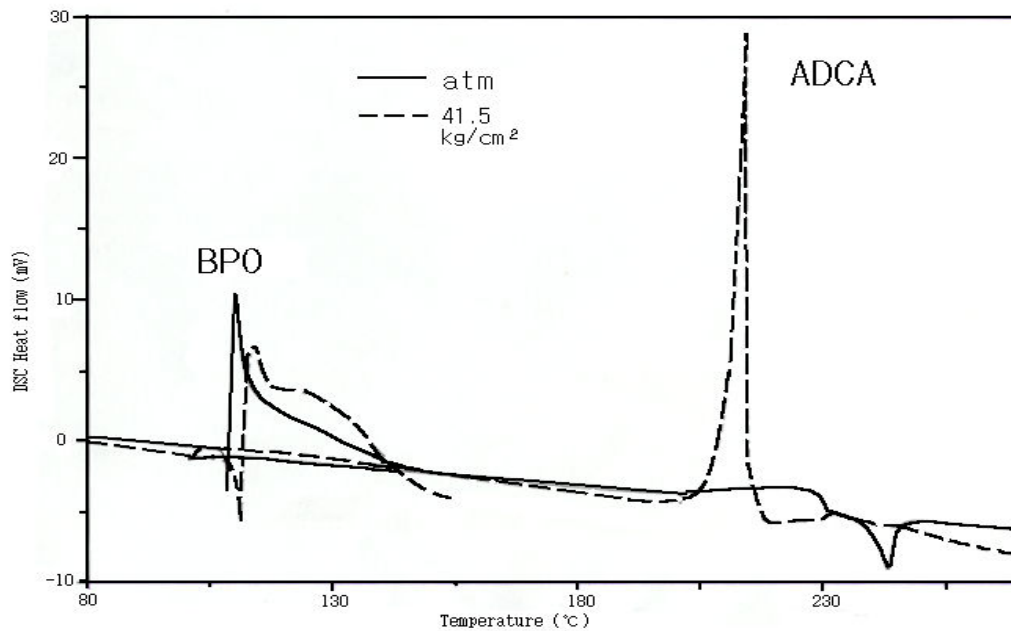
TG 및 DTA 분석결과를 보면 BPO(mp 105°C , 분해)는 100°C 부근에서 용융과 동시에 분해가 거의 순간적으로 일어나 그 분해속도가 폭발적임을 알 수 있다. 이와같은 결과는 고체상태에서 분해가 일어난 다음 용해가 일어나 아조

다이카본아미드(Azodicarbonamide, ADCA)보다 발열량이 크게 나타나고 있다 ([그림5-7]). 자기반응성물질의 화재·폭발위험성을 추정하는 연구를 수행한 北川²⁰⁾과 D. C. Noller¹⁸⁾의 연구결과를 보면 더욱 명확하게 나타나고 있다. 北川의 결과에 의하면, 98% BPO의 경우 발포분해온도가 100~102℃로서 폭발성이 있고 75% BPO는 발포분해온도가 100~112℃로서 가열분해성이 있다고 보고하였다. 또한 D. C. Noller는 98% BPO는 폭연성이 있고 75% BPO는 발화성이 있다고 보고하였다. 이와같은 연구결과에 의하면 BPO 함유량은 위험성을 평가하는데 있어서 매우 중요한 인자가 된다는 것을 알 수 있다. 현재 국내에는 75% BPO가 주로 유통되고 있지만 수분이 문제가 되는 공정에서는 95%를 사용하고 있으며 98% BPO도 일부 수입하여 사용하는 것으로 추정되는바 취급이나 저장시 각별한 주의가 요망된다고 할 수 있다. 또한 보관이나 저장시 수분이 증발되지 않도록 특별한 주의가 필요하다.

TG의 경우도 DTA나 DSC와 같이 분해되면 중량감소가 승온속도의 영향을 받는다. 95% BPO의 경우 승온속도가 2.5℃/min에서 20℃/min으로 증가함에 따라 2~5% 분해율이 증가하고 있다.

나. 발열량

발열량(Q_{DSC})이 큰 물질은 위험성이 크기 때문에 주의할 필요가 있다. 吉田 등이 국제연합에 제안한 SC-DSC시험의 결과분석에 의하면³³⁾ Q_{DSC} 가 72cal/g을 초과하는 물질을 Class 4.1의 자기반응성물질의 대상물질로 하고 있어 72cal/g이하이면 위험성이 적다고 생각할 수 있다. 그러나 기본적으로 반응열이 모든 물질의 가열에 이용될 경우 단열온도상승이 물질의 부반응개시온도, 발화온도 및 화학장치의 설계온도에 달할 수 있다고 판단된다. 따라서 BPO의 경우 95%BPO가 300~320cal/g, 75% BPO가 280~300cal/g 이상으로 자기반응성물질의 대상이 될 수 있다. 또한 고압하에서는 발열량은 95% BPO의 경우 390~420cal/g, 75% BPO의 경우 390~400cal/g으로 크게 상승하므로 각별한 주의가 필요하다고 할 수 있다.



[그림5-7] BPO와 ADCA의 PDSC 측정시 공기분위기기체 압력변화 곡선

다. 저장온도

BPO의 저장온도는 Costes³¹⁾의 연구결과에 따르면 BPO의 발열개시온도(T_o)가 대체로 105 ~ 112°C이므로 5 ~ 12°C이하이면 적당하리라고 생각한다. 그러나, 발열량이 280 ~ 320cal/g으로 매우 크며, 고압하에서는 발열량이 상압에서보다 100cal/g 이상 증가함으로 특별한 주의가 필요하다.

75% BPO의 SADT는 71°C이다. [그림4-2]에 따르면 관리온도는 51°C이나 저장온도는 이 온도보다는 더 낮은 온도로 설정하는 것이 보다 안전하리라고 생각된다.

라. 열안정성

활성화에너지(E_a), 속도상수(k), 반감기($t_{1/2}$) 등과 같은 열안정성 데이터는 TA사의 “DSC Thermal Stability Kinetics Data Analysis Program”을 이용하여 구하였다³⁵⁾.

Arrhenius의 속도식(5-5)으로부터 유도된 활성화에너지 구하는식은 (5-6)과 같다.

$$k = A \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \quad (5-5)$$

여기에서 A : 빈도인자
 E : 활성화에너지
 R : 기체상수 (8.314 J/mol, 1.987 cal/mol)
 T : 절대온도

$$E \cong 2.19R \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \quad (5-6)$$

승온속도 $\beta(-dT/dt)$ 와 피크최대온도(발열최대온도, T_m)의 관계식에 BPO 실험에서 승온속도별 발열최대온도(T_m)를 넣어 도시하면 [그림5-8]이 된다.

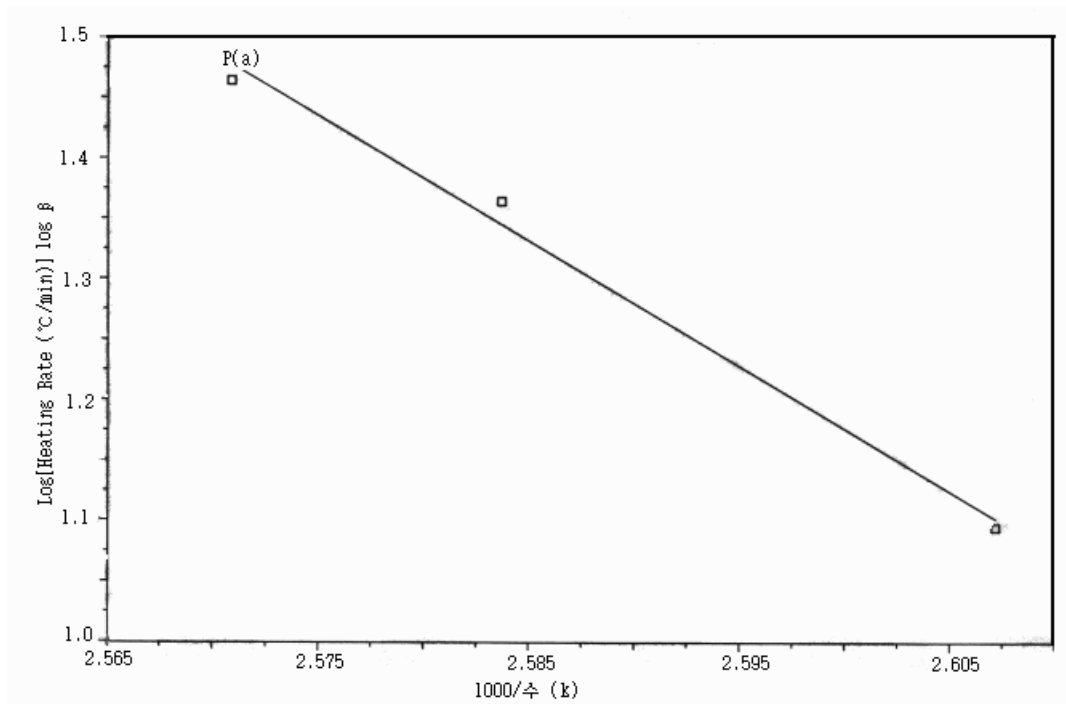
[그림5-8]의 기울기로부터 활성화에너지(E_a)를 식 (5-6)으로부터 구하였을 때 95% BPO의 경우, 질소 1기압조건하에서 활성화에너지는 44.9kcal/mol이었다.

이 값으로부터 Arrhenius 빈도인자(Frequency factor, A)를 (5-7)식으로부터 구할수 있다.

$$A = \frac{\beta E e^{E/RT}}{R T^2} \quad (5-7)$$

A : Arrhenius 빈도인자(Frequency factor, min^{-1})

A의 평균값은 Specific 속도상수(Rate constant, k)와 반감기(Half-life, $t_{1/2}$)를



<그림 5-8> 발열최대온도(T_m)와 $\log$ 승온온도(β)와의 관계
구하는데 사용된다.

$$k = A e^{-E/RT} \quad (5-8)$$

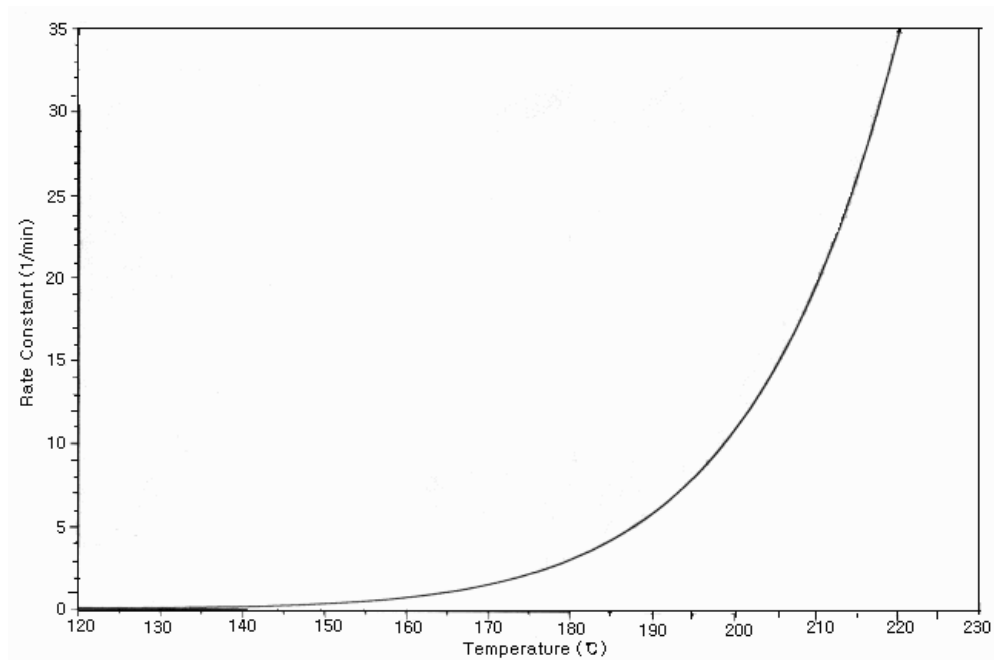
여기에서 k = 온도 $T(K)$ 에서 Specific 속도상수 (min^{-1})

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K} \quad (5-9)$$

여기에서 $t_{\frac{1}{2}}$ = 반감기 (min)

<표5-3> 온도별 속도상수, 반감기

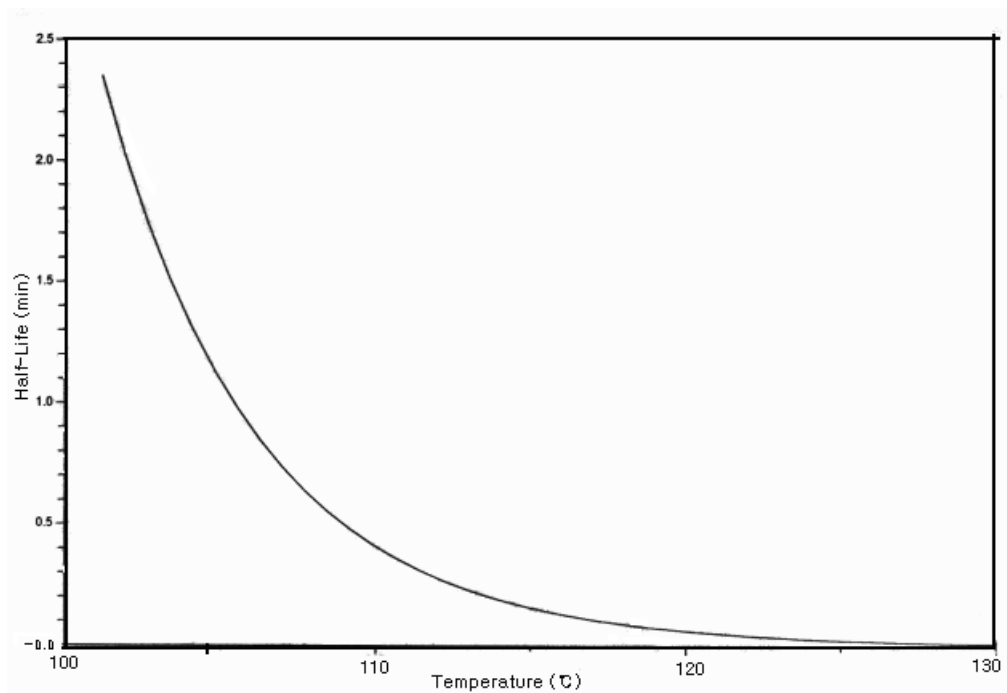
온도 (°C)	1/T (1000/K)	속도상수(k), min ⁻¹	반감기 (t_1), min
106.0	2.637	9.6×10^{-1}	7.1×10^{-1}
113.0	2.590	2.8	2.4×10^{-1}
120.0	2.544	8.1	8.5×10^{-2}
127.0	2.499	2.2×10^1	3.1×10^{-2}
134.0	2.456	5.9×10^1	1.1×10^{-2}
141.0	2.415	1.5×10^2	4.5×10^{-3}
148.0	2.374	3.7×10^2	1.8×10^{-3}
155.0	2.336	9.1×10^2	7.6×10^{-4}
162.0	2.298	2.1×10^3	3.2×10^{-4}



[그림5-9] 온도와 속도상수 관계 곡선

식 (5-8)과 식 (5-9)로부터 구한 온도별 속도상수(k) 및 반감기는 <표5-3>과 같다.

[그림5-9]는 BPO 분해온도와 속도상수를 나타낸 곡선이고 [그림5-10]은 BPO분해 온도와 반감기와의 곡선을 나타낸 것이다.



[그림5-10] 온도와 반감기 관계 곡선

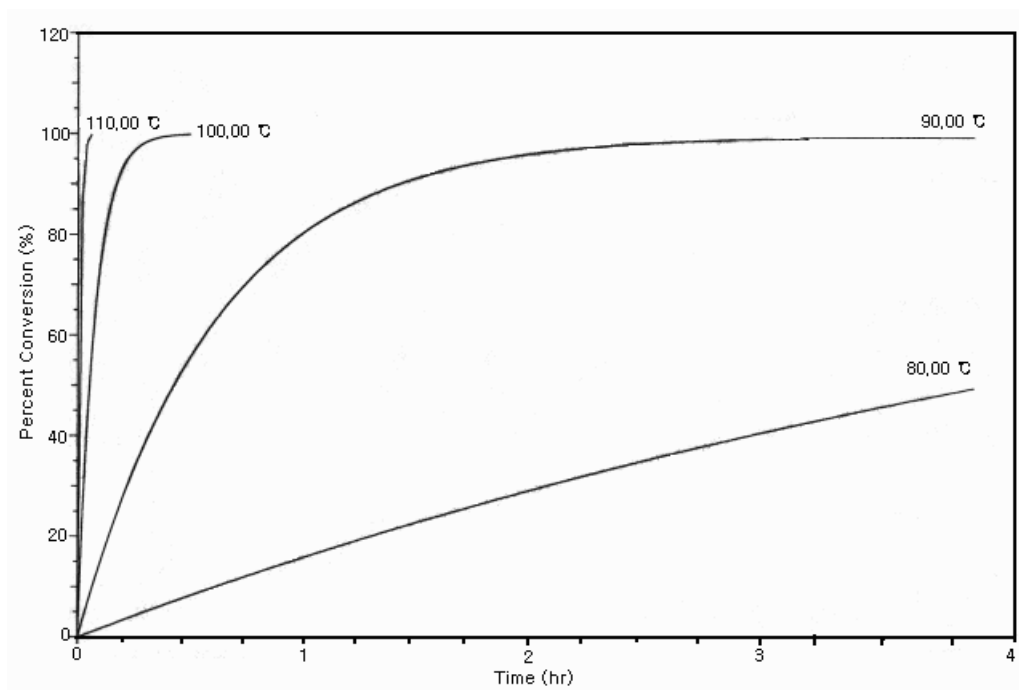
N₂, 1기압, 95% BPO 실험결과로부터 구한 60min Half-life($t_{1/2}$) 온도는 79.9℃ 이고 이 조건에서의 반응열은 374.4 cal/g이었다.

[그림5-11]은 주어진 특정온도에서의 분해시간과 분해율과의 관계곡선이고

이에 대한 상세한 데이터는 <표5-4>에 나타나 있다. <표5-4>에 나타나 있듯이 질소, 1기압 조건하에서 95% BPO를 80℃에서 6시간 경과시 BPO 98%가 분해하는 것을 알 수 있다.

<표5-4> 분해시간과 분해율

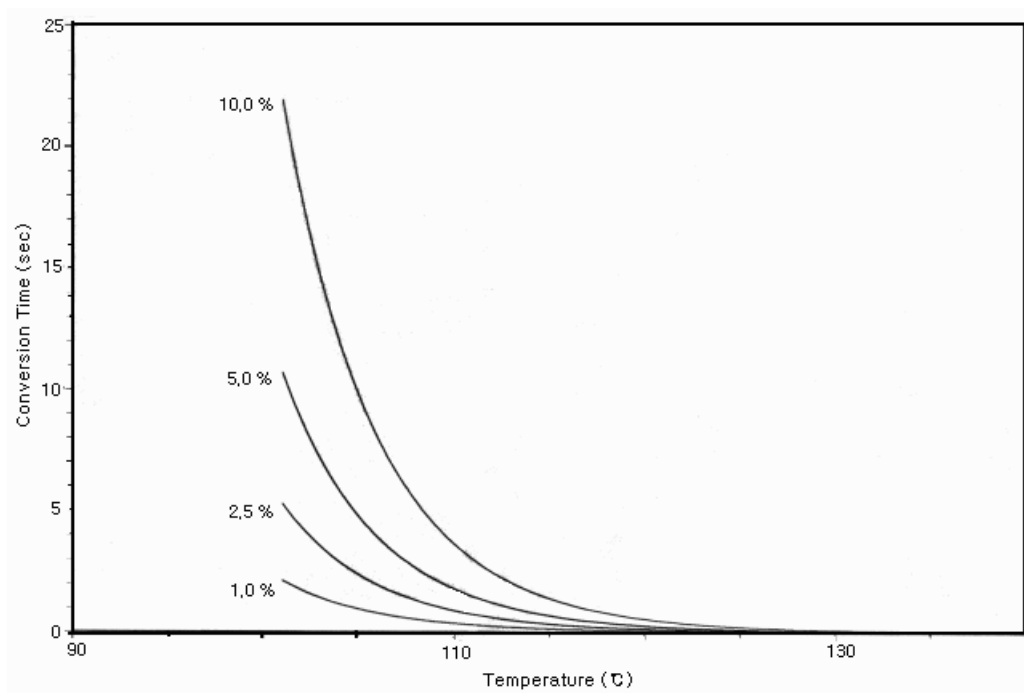
Time (hr)	Pct Conv: 70.0℃ (%)	Pct Conv: 80.0℃ (%)	Pct Conv: 90.0℃ (%)	Pct Conv: 100.0℃ (%)
2.00	17.76	73.01	99.96	100.00
4.00	32.37	92.71	100.00	100.00
6.00	44.38	98.03	100.00	100.00



[그림5-11] 일정온도에서 분해시간과 분해율 관계 곡선

<표5-5> 일정분해율에서 분해시간과 분해온도

Temperature (℃)	Conv Time: 1.0% (sec)	Conv Time: 2.5% (sec)	Conv Time: 5.0% (sec)	Conv Time: 10.0% (sec)
110.00	3.3×10^{-1}	8.4×10^{-1}	1.7	3.5
120.00	7.4×10^{-2}	1.8×10^{-1}	3.8×10^{-2}	7.7×10^{-1}
130.00	1.7×10^{-2}	4.4×10^{-2}	9.1×10^{-2}	1.8×10^{-1}
140.00	4.5×10^{-3}	1.1×10^{-2}	2.3×10^{-2}	4.7×10^{-2}
150.00	1.2×10^{-3}	3.1×10^{-3}	6.3×10^{-3}	1.3×10^{-2}
160.00	3.6×10^{-4}	9.1×10^{-4}	1.8×10^{-3}	3.7×10^{-3}



[그림5-12] 일정분해율에서 분해시간과 온도 관계 곡선

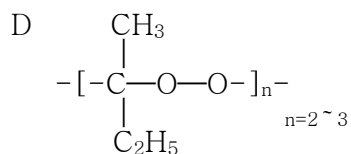
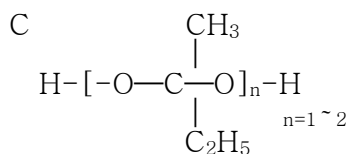
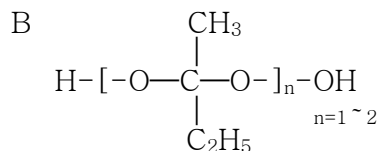
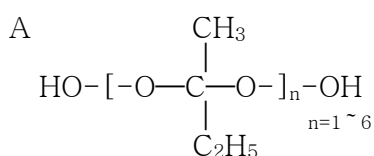
[그림5-12]는 주어진 분해율에서의 분해시간과 온도와의 관계곡선이고 <표 5-5>는 이에 대한 상세한 데이터이다. <표5-5>로부터 110℃에서 95% BPO 1%를 분해시키는데는 0.334초가 필요하다는 것을 알 수 있는데, 수지합성 시 BPO를 사용할 경우 반응조건을 결정하는데 매우 유용한 정보가 될것으로 생각된다.

제 6 장 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEK PO)의 열분해 위험성 평가

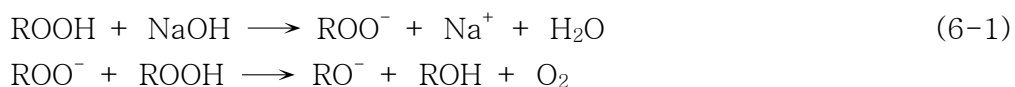
1. 개 요

메틸에틸케톤 퍼옥사이드(MEK PO)는 산업안전에관한규칙에서는 폭발성물질, 소방법에서는 제5류위험물 그리고 미국방화협회(NFPA)²²⁾에서는 55% MEK PO를 빠른 연소와 반응위험성이 큰 물질로서 Ⅲ등급 유기과산화물로 분류하고 있다.

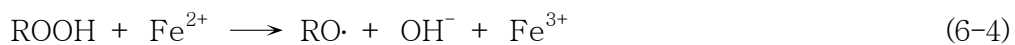
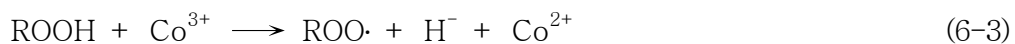
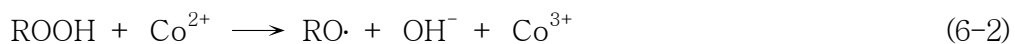
MEKPO는 퍼옥사이드(Peroxide) 및 하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)의 혼합물로 다음과 같은 물질이 함유되어 있는 것으로 알려지고 있으며 이 물질들의 조성은 제법에 따라 차이가 난다⁵⁾.



MEK PO는 인화점이 58℃이고 자기가속분해온도(SADT)가 60~71℃인 무색, 유상(油狀) 액체인 가연성물질로서 충격에 극히 예민하다³⁾. 강산, 강알칼리, 산화제, 전이금속(Transition metal)의 염과 환원성물질 등과 접촉 시 폭발적인 분해를 일으킨다. 알칼리금속 및 알칼리토금속의 수산화물의 경우 MEK PO의 분해를 현저하게 촉진시킨다⁵⁾.



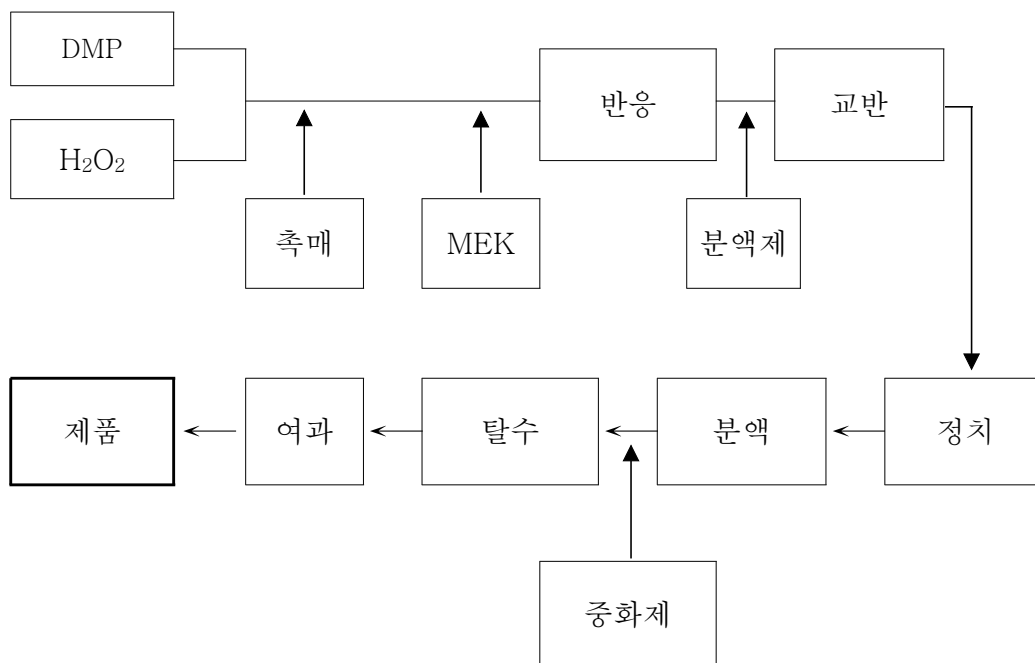
나프텐산 코발트 와 철, 구리, 망간 금속염도 MEK PO의 분해를 현저히 촉진시킨다.



또한 일반시약과도 폭발적인 분해가 일어날 수 있는데 특히 아세톤(Acetone)과 반응하여 아세톤퍼옥사이드(Acetone peroxide) 결정을 생성하는데 이 물질은 충격에 극히 민감하여 폭발의 위험이 매우 크다²⁸⁾. MEK PO 반감기는 18~29℃에서 6개월, 29~38℃에서는 3개월로 29℃ 이상의 온도에서는 과산화물로서 반응성이 감소하고 고온에서는 자연발화의 위험이 크게 증가한다. MEK PO는 발암성이 의심되고 피부와 눈에 자극성이 있는 물질로 보고되어 있으므로 취급 시 증기흡입을 피하고 국소배기설비와 개인보호구를 반드시 갖추어야 한다.

MEK PO는 그 위험성 때문에 60%이하로 희석시켜 유통시킨다. 희석시킨 MEK PO도 매우 위험하여 사고가 발생되고 있다. 국내에서는 2000년 8월 전

본 연구에서는 국내에서 생산되고 있는 MEK PO에 대한 열안정성을 시차 주사열량측정(DSC), 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)을 실시하여 검토



- 92 -

하였다. MEK PO의 열분해 시 승온속도, 분위기기체, 분위기기체의 압력의 변화가 열분해에 어떤 영향을 끼치는지를 실험을 통하여 알아보았다. 또한 이들 데이터를 이용하여 활성화에너지, 반감기, 분해시간, 분해율 등과 같은 열안정성 데이터를 산출하고자 하였다.

2. 제조방법

MEK PO의 학술명칭은 과산화 2-부탄온(2-Butanone peroxide)이나 에틸메틸케톤 과산화물(Ethylmethylketone peroxide), 메틸 에틸 케톤하이드로과산화물(Methyl-ethylketone hydroperoxide), MEK 과산화물(MEK Peroxide), MEKP 등으로 명명되고 있다. 그 제조방법은 [그림6-1]에 나타난 바와 같이 DMP와 과산화수소(H_2O_2) 혼합액에 촉매인 황산(H_2SO_4)을 넣고 메틸에틸케톤($CH_3COC_2H_5$)을 적하시킨다. 반응 종료 후 분액제를 넣은 후 정치시켜 액을 분리한다. 분리된 액에 중화제를 넣어 분리액 중에 남아있는 산을 중화시키고 탈수, 여과, 조정과정 등을 거치면 제품이 얻어진다. 국내에서는 35~55% 제품이 유통되고 있으며 폴리에틸렌(PE)용기에 넣어 시판되고 있다.

3. 실험

가. 시료 및 기기

(1) 시료

본 연구에 사용된 MEK PO는 국내에서 이 제품을 생산하고 있는 사업장에서 55% MEK PO를 구입하여 사용하였다. 55% MEK PO는 DMP가 희석제로서 45% 들어있으며 활성산소(AO)량은 약 10%이다.

(2) 실험장치

본 연구에 사용된 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)와 시차열분석기(DTA)는 제5장과 같다.

나. 실험방법

55% MEK PO 열분석 실험방법은 제5장과 같다.

4. 실험결과

가. 시차주사열분석(DSC)

55% MEK PO를 공기와 질소분위기하에서 압력을 각각 0 과 41.5kg/cm²G로 하고 승온속도를 20, 10, 5, 2.5℃/min까지 변화시켰을 때의 DSC 분석결과를 <표6-1>에 요약하였다.

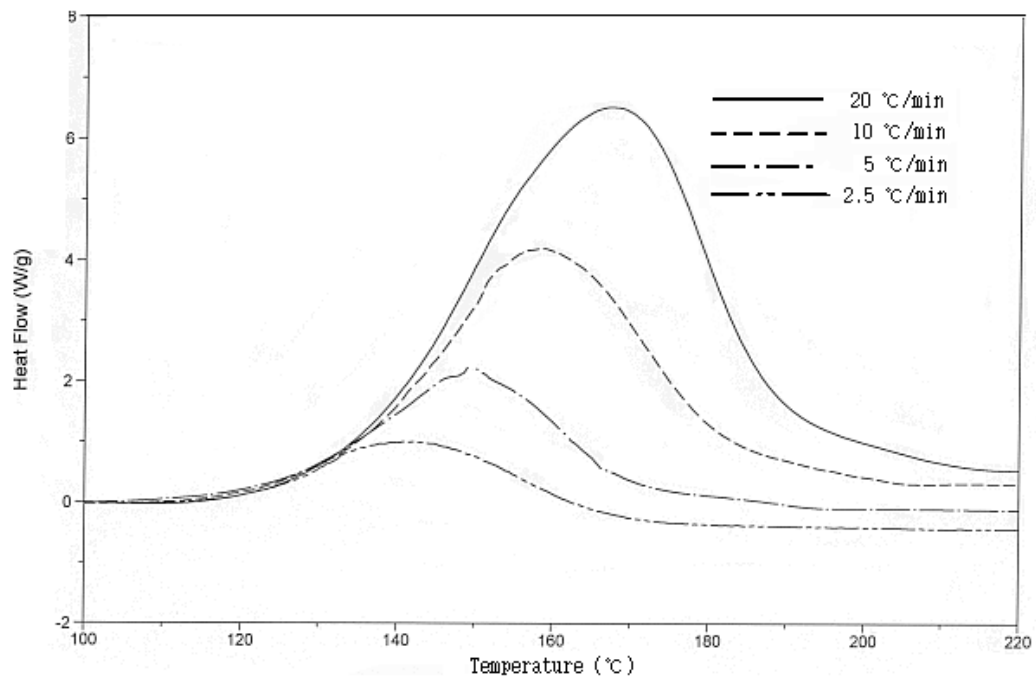
(1) 승온속도 영향

[그림6-2]는 55% MEK PO 약 1.0mg을 공기 1기압 분위기하에서 승온속도를 2.5, 5, 10, 20℃/min으로 변화시키었을 때의 발열분해곡선으로 승온속도가 감소함에 따라 DSC곡선은 저온측으로 이동함을 나타내고 있다. 이와 같은 조건하에서 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m), 발열종료온도(T_f)도 낮아져 발열개시온도(T_o)는 승온속도가 20℃/min에서 2.5℃/min으로 느려짐에 따라 134℃에서 120℃로 14℃ 낮아지게 된다. 발열최대온도(T_m) 또한 167℃에서 143℃로 24℃ 낮아지고 발열종료온도(T_f)도 221℃에서 180℃로 41℃ 낮아진다. 이때 승온속도의 변화에 대한 영향은 발열종료온도(T_f)의 변화가 41℃로서 발열개시온도 14℃, 발열최대온도 24℃보다 크게 나타나고 있다. 이와 같은 승온속도의 영향은 질소분위기기체하에서도 비슷하게 나타나고 있다. 질소 1기압

분위기하에서 발열개시온도(T_o)는 133℃에서 117℃로 16℃, 발열최대온도(T_m)는 165℃에서 141℃로 24℃, 그리고 발열종료온도(T_f)는 220℃에서 189℃

<표6-1> MEK-PO DSC 열분석결과

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			
		승온 속도 (℃/분)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ² G)	발열개시 온도 T_o (℃)	발열최대 온도 T_m (℃)	발열종료 온도 T_f (℃)	발열량 Q(cal/g)
1	MEK-PO (55%)	20	공기	0.0	134.54	167.18	221.00	197.90
		"	"	41.5	135.21	166.61	262.00	368.50
2		"	질소	0.0	132.99	165.53	220.00	189.10
		"	"	41.5	140.04	167.50	266.00	354.10
3		10	공기	0.0	136.93	158.33	210.00	196.80
		"	"	41.5	127.03	180.95	227.00	366.27
4		"	질소	0.0	130.25	158.01	207.00	195.10
		"	"	41.5	133.02	174.43	220.00	352.30
5		5	공기	0.0	126.00	149.35	196.00	194.30
		"	"	41.5	123.93	164.53	237.00	351.70
6		"	질소	0.0	122.58	150.32	199.00	192.90
		"	"	41.5	124.31	151.784	243.00	349.00
7		2.5	공기	0.0	120.01	142.93	180.00	190.00
		"	"	41.5	117.17	141.01	189.00	346.60
8		"	질소	0.0	117.17	141.01	189.00	188.07
		"	"	41.5	116.60	140.19	186.00	346.20



[그림6-2] MEK PO DSC 열분해 시 승온속도 변화 곡선

로 31℃ 감소하였다. 질소분위기하에서도 승온속도 영향은 발열종료온도(T_f)가 31℃로서 발열개시온도(T_o) 16℃, 발열최대온도(T_m) 24℃보다 크게 나타나고 있다. 또한 분위기기체 공기 압력이 41.5kg/cm²G인 경우에도 승온속도가 감소함에 따라 발열개시온도(T_o)는 135℃에서 125℃로 10℃, 발열최대온도(T_m)는 168℃에서 145℃로 23℃ 그리고 발열종료온도(T_f)도 232℃에서 189℃로 43℃ 낮은 온도로 이동하고 있다. 분위기기체 질소의 압력이 41.5kg/cm²G일 때도 발열개시온도(T_o)는 137℃에서 119℃로 18℃, 발열최대온도(T_m)는 167℃에서 145℃로 23℃ 그리고 발열종료온도(T_f)는 231℃에서 196℃로 35℃ 낮은 온도로

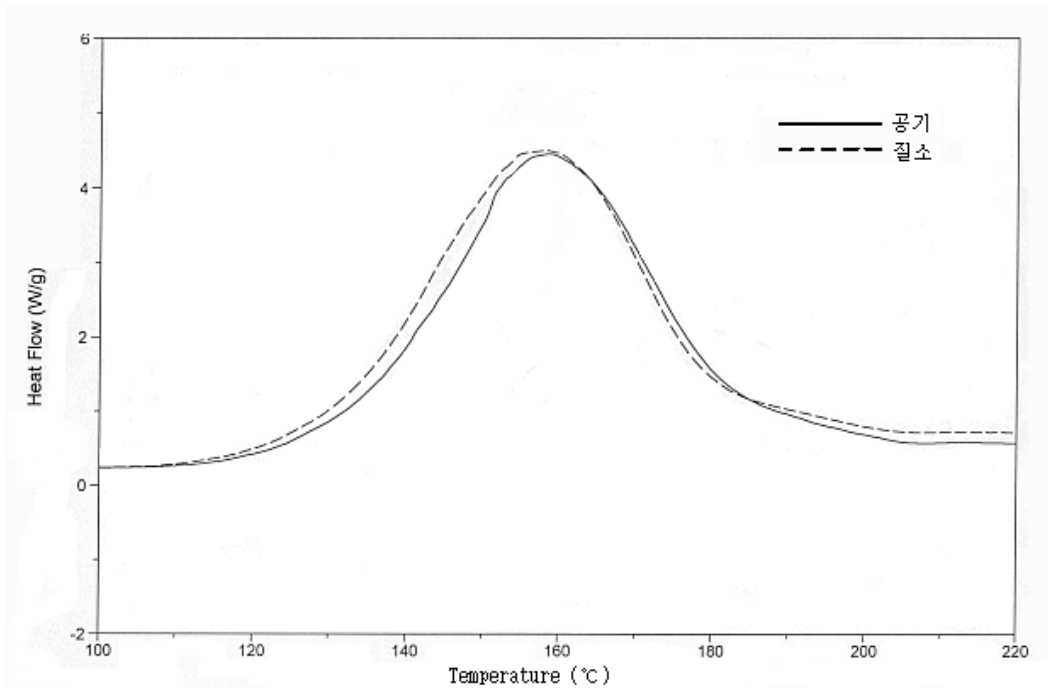
이동하며 고압 하에서도 승온속도의 변화에 따른 영향을 발열종료온도(T_f)가 발열개시 및 최대온도보다 크게 나타나고 있다.

한편 승온속도가 20, 10, 5, 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변함에 따른 발열량(Q)의 변화는 거의 없어 공기 1기압 하에서 승온속도가 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일때 190cal/g로 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 197cal/g보다 7cal/g 더 작게 나타나고 있다. 분위기기체가 공기일 때 196cal/g에서 189cal/g으로 7cal/g 감소하고 있다. 또한 분위기기체의 압력이 고압일 경우에도 승온속도의 변화에 따른 발열량의 변화는 크지 않아 공기, 41.5kg/cm²G 일 경우 승온속도가 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 346cal/g로 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 368cal/g보다 18cal/g 감소하고 있다. 이와 같은 경향은 질소, 41.5kg/cm²G 경우에도 비슷하게 나타나 승온속도가 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 354cal/g으로 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 346cal/g보다 8cal/g 크게 나타나고 있다.

(2) 분위기기체 영향

[그림6-3]은 승온속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 압력 0kg/cm²G에서 분위기기체가 공기와 질소일 때의 DSC 열분해곡선이다. [그림6-3]에서 보는 바와 같이 분위기기체의 변화에 따른 열분해곡선의 변화는 거의 없어 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m), 발열종료온도(T_f)가 거의 같게 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 분위기기체의 압력이 41.5kg/cm² 경우에도 분위기기체가 공기에서 불활성기체인 질소로 변하여도 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m), 발열종료온도(T_f)에는 변화가 없었다.

발열량(Q)의 경우, 승온속도가 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 분위기기체가 공기일 때 197cal/g로 질소일 때의 196cal/g과 거의 같게 나타나고 있다. 승온속도 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서는 분위기기체가 공기일 때 190cal/g로 질소일 때의 188cal/g와 거의 같게 나타나고 있다.



[그림6-3] MEK PO DSC 열분해 시 분위기기체 변화 곡선

(3) 분위기기체 압력 영향

[그림6-4]는 승온속도 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 분위기기체 공기의 압력이 0, $41.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 일 때의 DSC 분해곡선이다. [그림6-4]에 나타나 있는 것과 같이 DSC 열분해 시 압력이 $0\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 $41.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 변하면 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m) 및 발열종료온도(T_f)는 영향을 받는다. 공기 중에서 발열개시온도(T_o)는 승온속도가 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 134°C 에서 135°C 로 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 120°C 에서 125°C 로 고온쪽으로 이동한다. 발열최대온도(T_m) 또한 승온속도가 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 167°C 에서 168°C 로 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 142°C 에서 145°C 로 고온쪽으로 이동한다.

발열종료온도(T_f)도 승온속도가 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 221°C 에서 232°C 로, $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 180°C 에서 189°C 고온쪽으로 이동한다. 이와 같은 변화는 발열개시온도(T_o)나 발열최대온도(T_m)보다 발열종료온도(T_f)에서 크게 나타나고 있다.

또한 분위기기체가 질소일 경우에도 분위기기체의 압력이 0에서 $41.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 로 변함에 따라 승온속도가 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 발열개시온도(T_o)가 132°C 에서 137°C 로, 발열최대온도(T_m)는 165°C 에서 167°C 로, 그리고 발열종료온도(T_f)는 220°C 에서 231°C 로 변화였다. 분위기기체가 질소일 경우에도 압력의 변화에 따른 영향도 발열개시온도(T_o)나 발열최대온도(T_m)보다 발열종료온도(T_f)가 크게 받는다.

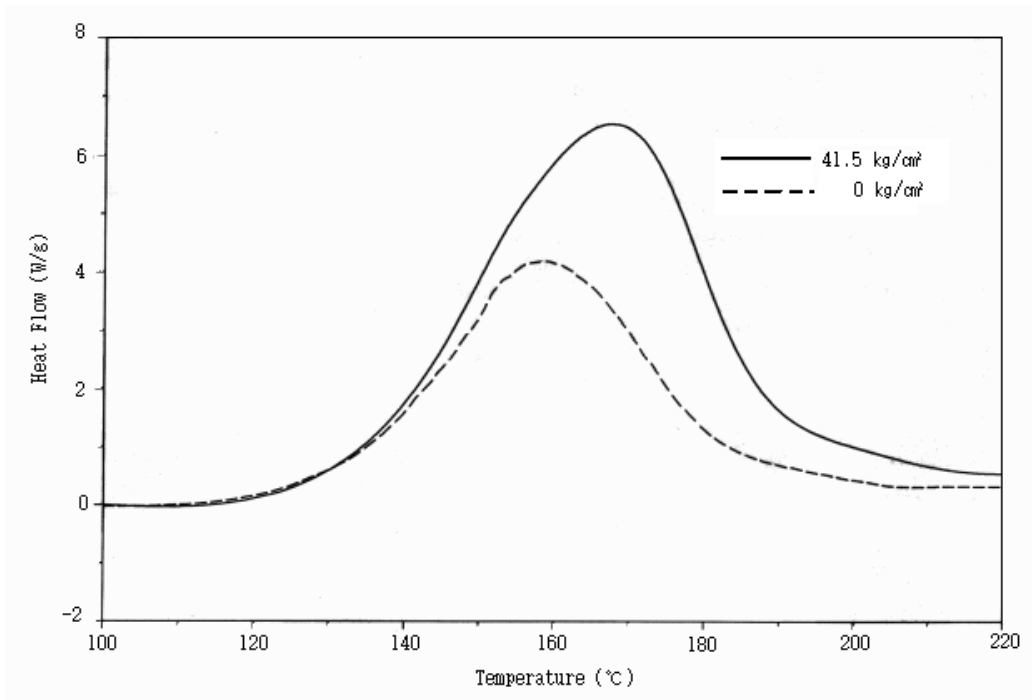
[그림6-4]에서 볼 수 있듯이 발열량(Q) 또한 분위기기체압력 변화의 영향을 크게 받아 승온속도 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 공기중에서 압력이 $0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 일 경우 발열량(Q)은 $197\text{cal}/\text{g}$ 에서 $41.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ $368\text{cal}/\text{g}$ 로 $171\text{cal}/\text{g}$ 증가하였다. 승온속도에 따라 발열량(Q)은 $160 \sim 170\text{cal}/\text{g}$ 정도 압력이 $0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 에서 $41.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 로 증가함에 따라 증가하였다. 분위기기체가 질소일 경우에도 압력이 증가하면 발열량이 $155 \sim 165\text{cal}/\text{g}$ 정도 증가하였다.

나. 열중량측정(TGA) 및 시차열분석(DTA)

55% MEKPO를 분위기기체 공기, 질소 하에서 승온속도를 20., 10, 5, $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시키면서 열중량분석(TGA)한 결과를 <표6-2>로 정리하였다.

(1) 승온속도의 영향

MEK PO의 TG분해는 $57 \sim 209^{\circ}\text{C}$ 구간에서 1단계로 진행된다. [그림6-5]는 공기중에서 승온속도를 변화시켰을 때의 TG분석곡선으로 승온속도가 감소할수록 분해온도가 저온측으로 이동함을 알수 있다.



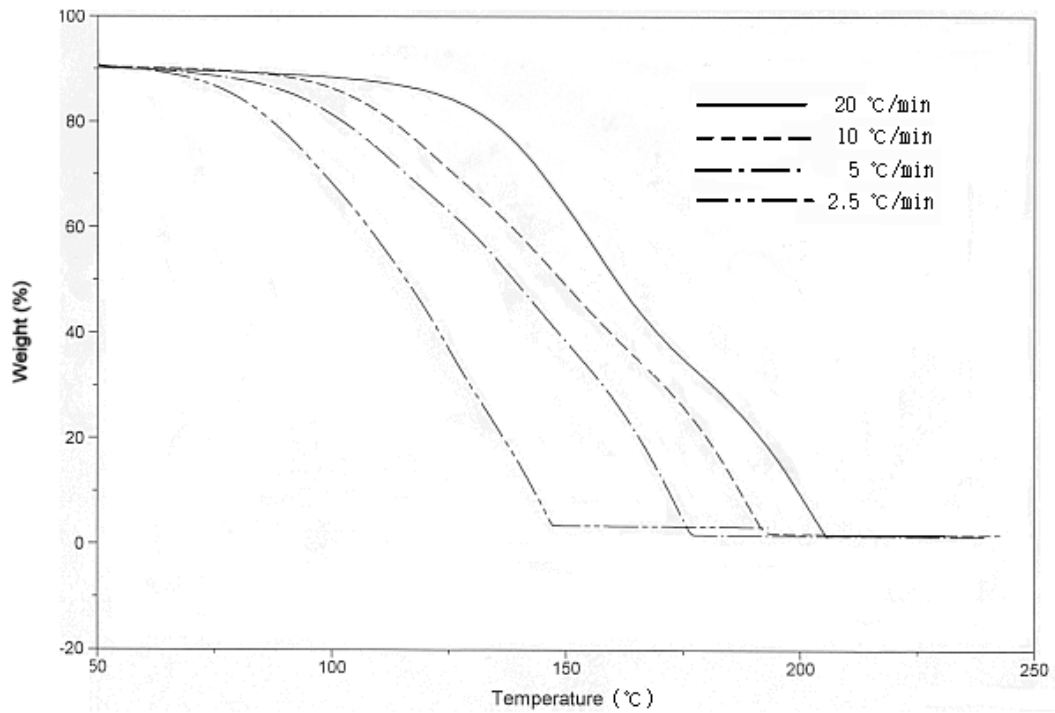
[그림6-4] MEK PO DSC 열분해 시 분위기기체 압력 변화 곡선

분해개시온도는 승온속도가 20℃/min 일 때 61℃에서 2.5℃/min 일 때 57℃로 4℃ 낮게 나타났으며 분해율은 87~92%로 승온속도가 작을수록 조금 낮게 나타나고 있다.

분위기기체가 질소인 경우에도 승온속도가 감소함에 따라 TG분해곡선은 저온측으로 이동하고 있다. 승온속도가 20℃/min에서 2.5℃/min으로 감소함에 따라 77℃에서 59℃로 18℃ 저온측으로 이동하고 있다.

<표6-2> MEKPO 중량분석결과

물질명	승온 속도	분해온도 (℃)		중량감소율 (wt%)		분해율 (wt%)	
		공기	질소	공기	질소	공기	질소
MEKPO (55%)	20	61.2-209.4	77.7-209.6	92.4-0	90.3-2.0	92.4	88.3
	10	65.7-193.3	73.7-193.0	90.7-2.0	88.7-3.3	88.7	85.4
	5	58-176.20	61.1-177.6	90.0-0	89.0-1.3	86.0	84.7
	2.5	57.4-147.3	58.9-166.8	86.9-3.1	89.0-4.2	83.8	84.8



[그림6-5] MEK PO TG분해 시 승온속도 변화 곡선

분해율도 98%에서 84%로 약간 감소하고 있다. 이와 같은 현상은 TG분해 반응이 단일단계반응으로 진행된다는 것을 나타내 주고 있다.

(2) 분위기기체의 영향

MEK PO의 TG분석 시 분위기기체를 공기와 질소로 하였을 때 분해개시온도는 공기일 경우 질소일 때보다 2~16℃정도 낮게 나타나고 있으며 분해율은 2~4% 높게 나타나고 있다. 승온속도가 20℃/min 일 때 공기중에서는 분해 온도구간이 61℃~209℃이고 질소일 경우에는 77℃~209℃로서 질소일 경우가 16℃ 높은 온도에서 분해가 개시된다. 또한 승온속도가 2.5℃/min 일때는 공기일 경우가 57℃~147℃이고 질소인 경우가 59~166℃로서 질소인 경우가 2℃ 높게 나타나고 있다.

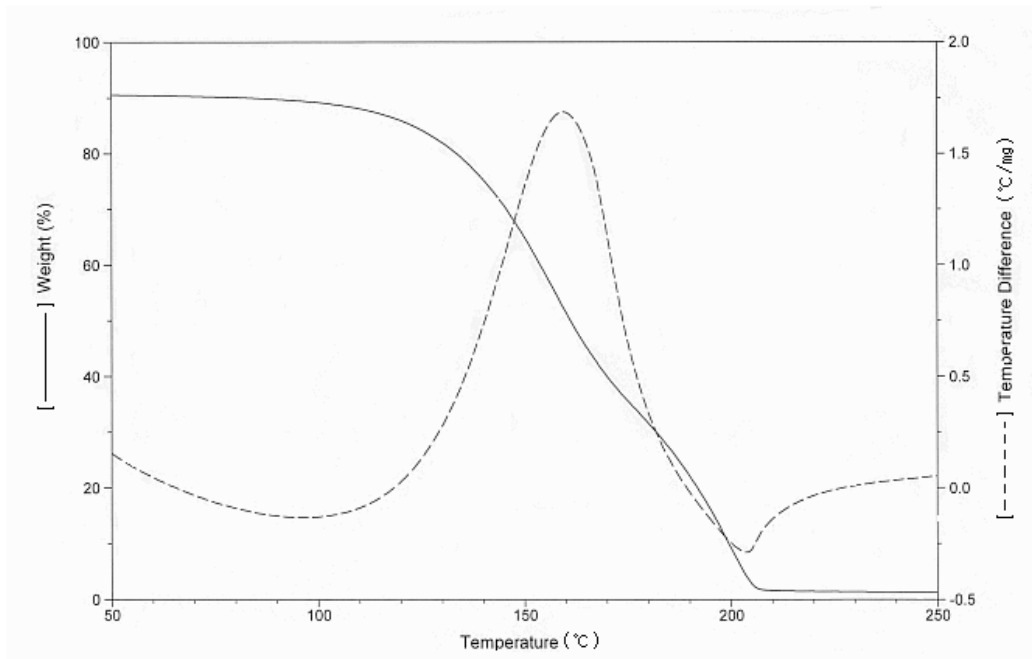
(3) 분해속도

MEK PO TG 분해 시 승온속도가 20℃/min 일 때, 분해는 분해개시 후 7.4분 후에 92% 완료되었다. 승온속도가 10, 5, 2.5℃/min로 변함에 따라 분해는 13.0, 24.5, 36.5분후에 92~87% 진행되었으며 분위기기체에 대한 영향은 거의 없었다. 분해율은 승온속도가 느려짐에 따라 92%에서 87%로 감소하고 있다. [그림6-6]은 55% MEK PO를 질소 분위기기체하에서 승온속도를 20℃/min으로 하여 TG 및 DTA 분석결과이다. 이 결과로부터 MEK PO는 1단계 분해로 진행됨을 알 수 있다.

5. 결과 고찰

가. 발열개시온도

MEK PO는 DSC 분석 결과로부터 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m) 및 발열종료온도(T_f) 등은 분위기기체나 분위기기체의 압력변화에 큰 영향을 받지



[그림6-6] MEK PO TG-DTA 분해 곡선

않는 것으로 볼 수 있다. 발열개시온도(T_0)가 $115 \sim 135^{\circ}\text{C}$ 로서 Sterling organic 사의 Coates³¹⁾의 “발열개시온도와 플랜트의 최대허용운전온도와의 차이가 100°C 이상이면 안전하고 그 이하이면 위험하다”는 연구 결과를 그대로 적용한다면 적어도 15°C 이하의 온도에서 취급하는 것이 안전하다고 할 수 있다.

나. 발열량

열적감도인자인 발열개시온도가 분위기기체나 압력에 대한 영향이 크지 않은 반면 발열량(Q_{DSC})은 분위기기체에 대한 영향은 크지 않으나 압력 변화에 대한 영향은 매우 크게 나타나고 있다. 발열량(Q_{DSC})은 1기압하에서 $190 \sim$

200cal/g 정도 이었다가 압력이 41.5kg/cm²G로 증가하면 350~370cal/g로 160~170cal/g 로 크게 증가하고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때, 밀폐용기에 MEK PO를 저장 시 분해로 발생하는 압력으로 인하여 그 피해가 더 커질 수 있음을 알 수 있다. 또한 탄동구포(彈動臼砲) 실험결과³⁾ MEK PO의 분해위력은 TNT 대비 3.6%라고 보고되어 있다.

다. 저장온도

MEK PO의 자기촉진분해온도(SADT)는 65℃로 보고되어 있는데³⁾ <표4-1>를 참고하면 관리온도는 55℃이나 이것은 선박운송 시의 관리온도로서 저장온도는 이보다 더 낮은 온도로 해야 안전을 확보할 수 있을 것이다. 상온에서 저장 시 MEK PO의 한계온도(Critical temperature)가 80℃이므로 여름철에 저장 온도관리에 특별한 주의가 요망된다고 할 수 있다.

라. 열안정성

55% MEK PO를 공기, 0kg/cm²G하에서 DSC 분석한 결과에서 얻은 발열최고 절대온도(T_m)의 역수와 log 승온속도(β)를 도식하여 그 기울기로부터 구한 활성화에너지(E_a)는 26.78kcal/mol이다. 또한 반응열은 107.4cal/g이고 60min Half-life 온도는 108.5℃였다. 일정온도에서의 속도상수와 반감기는 <표6-3>에 나타내었다. 또한 일정온도에서 분해시간과 분해율 데이터는 <표6-4>, 그리고 일정 분해율에서 분해온도와 분해시간에 관한 데이터는 <표6-5>에 실었다.

<표6-3> 온도별 속도상수, 반감기

온도 (°C)	1/T (1000/K)	속도상수 (k)	반감기 ($t_{1/2}$)
92.0	2.739	3.4×10^{-3}	2.0×10^2
120.0	2.544	3.9×10^{-2}	1.7×10^1
148.0	2.374	3.3×10^{-1}	2.0
176.0	2.226	2.1	3.2×10^{-1}
204.0	2.096	1.0×10^1	6.3×10^{-2}

<표6-4> 일정온도에서 분해시간과 분해율

Time (hr)	Pct Conv: 80.0°C (%)	Pct Conv: 90.0°C (%)	Pct Conv: 100.0°C (%)	Pct Conv: 110.0°C (%)	Pct Conv: 120.0°C (%)
2.00	7.591	20.29	45.97	79.53	97.97
4.00	14.61	36.46	70.81	95.81	99.96
6.00	21.09	49.36	84.23	99.14	100.00
8.00	27.08	59.63	91.48	99.82	100.00
10.00	32.61	67.82	95.40	99.96	100.00

<표6-5> 일정분해율에서 분해온도와 분해시간

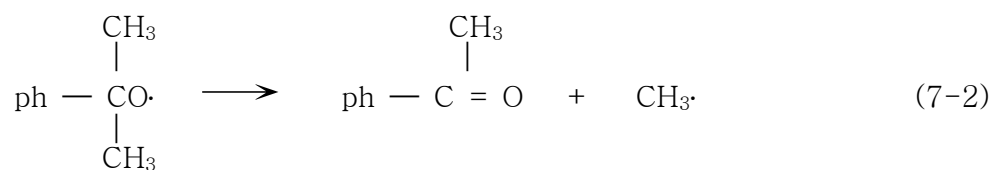
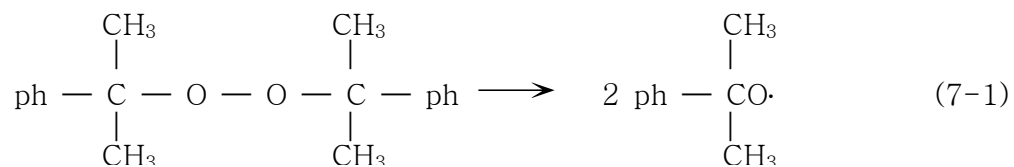
Temperature (℃)	Conv Time: 1.0% (min)	Conv Time: 2.5% (min)	Conv Time: 5.0% (min)	Conv Time: 10.0% (min)
100.00	1.9	4.9	1.0×10^1	2.0×10^1
110.00	7.6×10^{-1}	1.9	3.8	7.9
120.00	3.1×10^{-1}	7.8×10^{-1}	1.5	3.2
130.00	1.3×10^{-1}	3.3×10^{-1}	6.7×10^{-1}	1.3
140.00	5.8×10^{-2}	1.4×10^{-1}	2.9×10^{-1}	6.1×10^{-1}
150.00	2.7×10^{-2}	6.8×10^{-2}	1.3×10^{-1}	2.8×10^{-1}
160.00	1.2×10^{-2}	3.2×10^{-2}	6.5×10^{-2}	1.3×10^{-1}
170.00	6.3×10^{-3}	1.6×10^{-2}	3.2×10^{-2}	6.6×10^{-2}
180.00	3.2×10^{-3}	8.1×10^{-3}	1.6×10^{-2}	3.4×10^{-2}

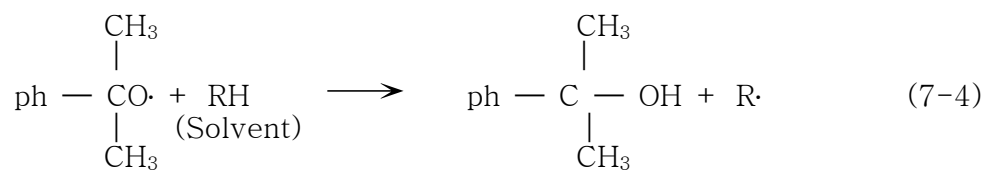
제 7 장 다이쿠밀퍼옥사이드(DCP)의 열분해위험성 평가

1. 개요

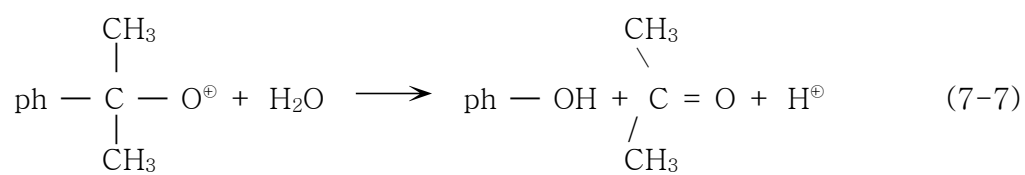
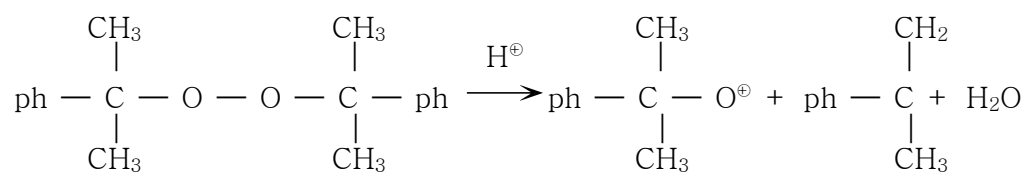
DCP는 스티렌(Styrene)이나 다른 단량체(Monomer)의 중합촉매, 합성고무, 올레핀계 폴리머, PE(Polyethylene), EVA(Ethylene vinyl acetate)와 같은 공중합체의 가교제로서 사용되고 있다. 무색 액체로서 분자량; 270.36, mp; 39℃, 비중(d_{25}^{25}); 1.018이고 활성산소량(AO content)은 5.92이다. 벤젠, 톨루엔, 쿠멘 등 방향족 탄화수소 용매에는 잘 녹으나 물에는 녹지 않는다.

DCP의 반감기는 116℃에서 22.5시간, 115℃에서 9.8시간이다. 171℃에서는 1분내에 AO량이 반으로 줄어든다. 60min Half-life는 117℃이고 활성화에너지는 40.6kcal/mol이다. DCP는 열분해되면 Acetophenone, Cumylalcohol, Methane, Ethane 등이 생성된다³⁾.





DCP의 반응성은 산성 조건 하에서는 크게 감소하는 경향이 있는데 그 이유는 DCP분자의 비 라디칼(Non-radical) 분해에 기인된 것이다.



2. 실험

가. 시료 및 기기

(1) 시료

다이쿠밀퍼옥사이드(Dicumylperoxide, DCP)는 국내에서 생산되지 않고 전량 수입하고 있으며 연간 수요량은 800톤에 이르고 있다. 본 연구에 사용된 DCP는 국내 유기과산화물 제조업체에 구입하여 사용하였으며 순도는 98%이다.

(2) 실험장치

본 연구에 사용된 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)와 시차열분석기(DTA)는 제5장과 같다.

나. 실험 방법

98% DCP 열분석 실험방법은 제5장과 같다.

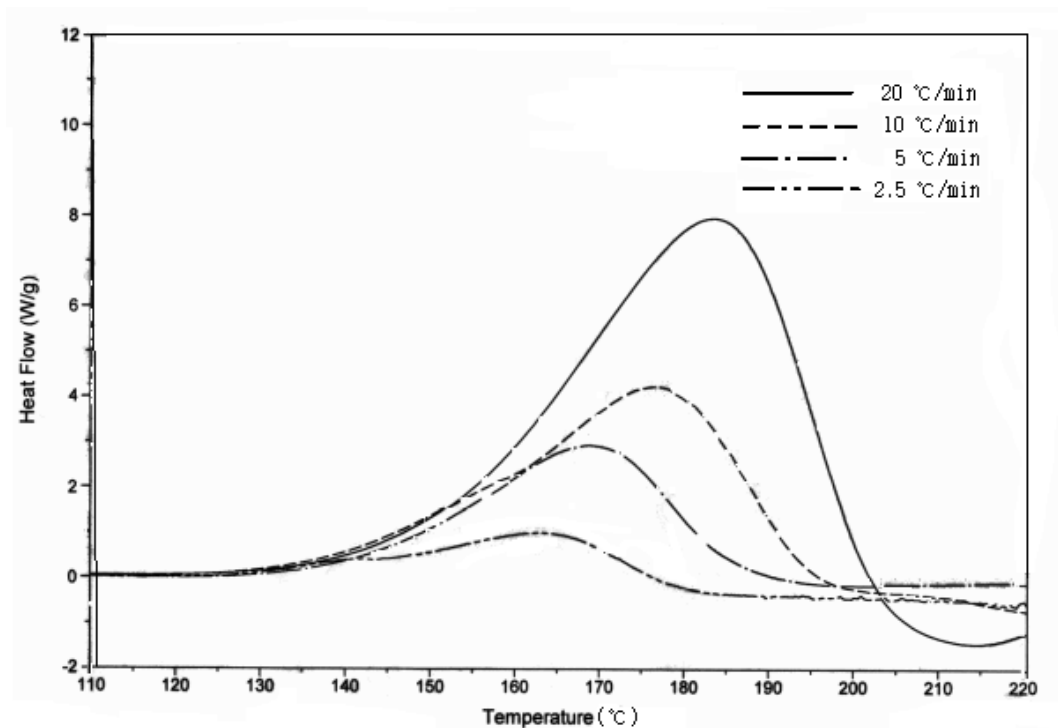
3. 실험 결과

가. 시차주사열분석(DSC)

98% DCP를 공기와 질소 분위기하에서 압력을 0과 41.5kg/cm²G로 하고 승온 속도를 20, 10, 5, 2.5℃/min까지 변화시키었을 때의 DSC 분석결과를 <표7-1>에 요약하였다.

<표7-1> DCP 열분석결과

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			
		승온 속도 (℃/분)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ² G)	발열개시 온도 T _o (℃)	발열최대 온도 T _m (℃)	발열종료 온도 T _f (℃)	발열량 Q(cal/g)
1	DCP(98%)	20	공기	0.0	149.00	183.18	203.00	210.70
		"	"	41.5	154.63	184.36	212.00	251.00
2		"	질소	0.0	155.66	184.19	203.00	206.27
		"	"	41.5	156.55	185.41	219.00	248.70
3		10	공기	0.0	145.49	176.31	201.00	208.21
		"	"	41.5	156.43	177.39	205.00	247.25
4		"	질소	0.0	146.19	176.15	209.00	200.00
		"	"	41.5	148.18	176.17	210.00	242.70
5		5	공기	0.0	141.64	168.50	190.00	206.12
		"	"	41.5	150.33	169.22	193.00	244.70
6		"	질소	0.0	140.28	169.28	192.00	197.20
		"	"	41.5	141.03	170.90	200.00	240.90
7		2.5	공기	0.0	135.00	163.12	190.00	205.00
		"	"	41.5	135.77	163.98	193.00	224.10
8		"	질소	0.0	135.68	163.18	191.00	195.70
		"	"	41.5	135.89	163.50	192.00	217.50



[그림7-1] DCP DSC 열분해 시 승온속도 변화 곡선

(1) 승온속도 영향

[그림7-1]은 공기 1기압 하에서의 승온속도 변화에 따른 DSC 발열곡선으로 승온속도가 20°C/min에서 2.5°C/min으로 감소함에 따라 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m) 및 발열종료온도(T_f)가 저온측으로 이동함을 나타내고 있다. 승온속도가 20°C/min에서 2.5°C/min으로 변함에 따라 발열개시온도(T_o)는 149°C에서 135°C로 14°C 낮아졌으며 발열최대온도(T_m)도 183°C에서 163°C로 20°C 낮아졌다. 발열종료온도(T_f)도 203°C에서 190°C로 13°C 낮아졌다. 분위기기

체가 질소일 때도 승온속도가 20℃/min에서 2.5℃/min로 변함에 따라 발열개시온도(T_o)는 155℃에서 136℃로 19℃ 낮은 온도로 이동하였으며 발열최대온도(T_m)도 184℃에서 163℃로 21℃ 낮게 나타나고 있다. 발열종료온도(T_f)도 203℃에서 191℃로 12℃ 낮게 나타나고 있다.

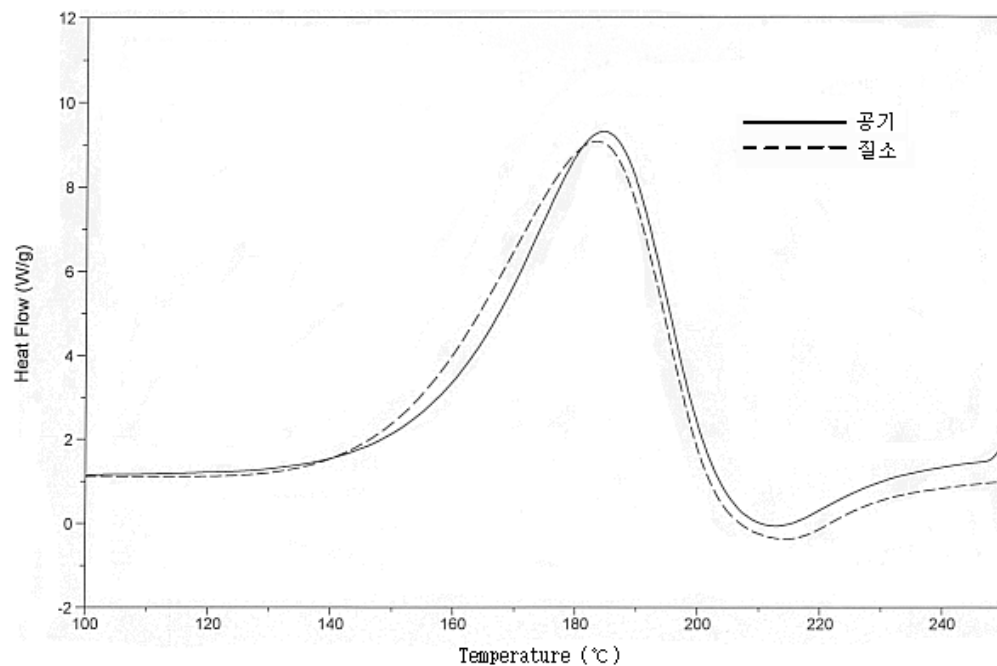
분위기기체의 압력이 41.5kg/cm²G 일 때 공기 중에서의 승온속도가 20℃/min에서 2.5℃/min으로 변함에 따라 발열개시온도(T_o)는 154℃에서 143℃로 11℃ 낮아졌으며 발열최대온도(T_m)는 184℃에서 163℃로 21℃ 낮게 나타나고 있다. 발열종료온도(T_f) 또한 212℃에서 193℃로 15℃ 낮게 나타나고 있다. 분위기기체 질소의 압력이 41.5kg/cm²G인 경우 승온속도가 20℃/min에서 2.5℃/min으로 작아짐에 따라 발열개시온도(T_o)는 156℃에서 136℃로 20℃ 저온측으로 이동하였고 발열최대온도(T_m)는 185℃에서 163℃로 22℃ 낮아졌다. 발열종료온도(T_f) 또한 219℃에서 192℃로 17℃ 낮게 나타나고 있다.

한편 발열량(Q)은 공기 1기압하에서 승온속도가 20℃/min에서 2.5℃/min으로 변함에 따라 210cal/g에서 205cal/g으로 5cal/g 적게 나타나고 있으며 분위기기체가 질소일 경우에는 206cal/g에서 195cal/g으로 11cal/g 적게 나타나고 있다. 또한 분위기기체의 압력이 41.5kg/cm²G일 경우 승온속도가 20℃/min에서 2.5℃/min으로 변함에 따라 251cal/g에서 224cal/g으로 27cal/g 적게 나타나고 있고 분위기기체가 질소일 경우에는 248cal/g에서 217cal/g으로 31cal/g 적게 나타나고 있다.

(2) 분위기기체의 영향

[그림7-2]는 98% DCP DSC 분석 시 승온속도가 20℃/min 일 때 분위기기체의 영향을 나타낸 DSC 분해곡선으로 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m), 발열종료온도(T_f)는 공기일때와 불활성기체인 질소일 때와 차이가 거의 없다는 것을 나타내어 주고 있다. 또한 분위기기체의 압력이 41.5kg/cm²G일 경우에도 분위기기체의 변화에 대한 영향을 거의 없다. 발열량(Q)은 0kg/cm²G하에서 승온속도가 20℃/min 일 때 공기의 경우 210cal/g로 질소일 경우 206cal/g보다

4cal/g 많이 나타났으며 승온속도가 2.5℃/min 일 때 공기일 경우 206cal/g, 질소일 경우 195cal/g보다 10cal/g 많이 나타나고 있다.



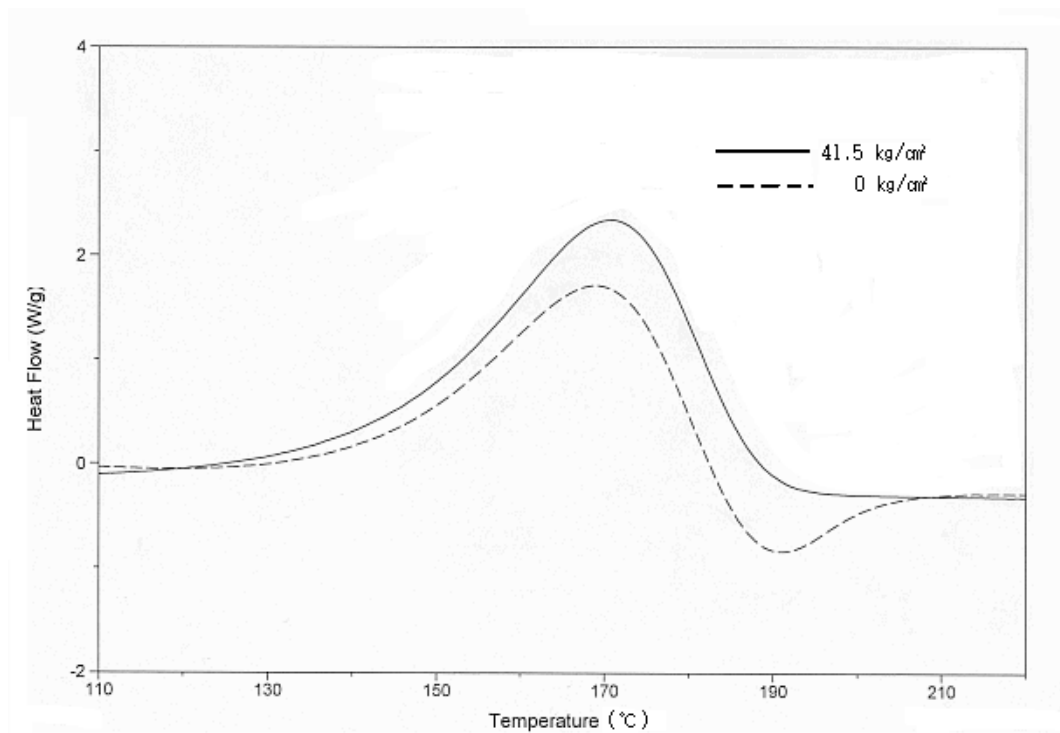
[그림7-2] DCP DSC 열분해 시 분위기기체 변화 곡선

압력이 41.5kg/cm²G일 경우 승온속도가 20℃/min 일 때 공기의 경우 발열량(Q)은 368cal/g으로서 질소일 경우 361cal/g보다 7cal/g 많이 나타나고 있다. 또한 승온속도가 2.5℃/min 일 때 공기의 경우 발열량(Q)은 224cal/g으로 질소일 경우의 217cal/g보다 7cal/g정도 많이 나타나고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때, 분위기기체가 공기일 때가 질소인 경우보다 발열량이 7~10cal/g정도 크게

나타나고 있다.

(3) 압력영향

[그림7-3]은 분위기기체 질소하에서 압력이 0과 41.5kg/cm²G 일때의 DSC곡



[그림7-3] DCP DSC 열분해 시 분위기기체 압력 변화 곡선

선으로 압력이 41.5kg/cm²G 일 때가 압력이 0kg/cm²G 일 때보다 약간 고온쪽으로 이동함을 나타내고 있다.

압력이 0kg/cm²G에서 41.5kg/cm²G로 증가함에 따라 승온속도가 20℃/min 일 경우 공기 분위기기체 하에서 발열개시온도(T_o)는 149℃에서 154℃로 6℃ 고온쪽으로 이동하였고 발열최대온도(T_m)는 183℃에서 184℃로 1℃ 높게 나타나고 있다. 발열종료온도(T_f) 또한 203℃에서 212℃로 9℃ 고온쪽으로 이동하였다. 압력의 변화에 따른 영향은 발열개시온도(T_o)와 발열최대온도(T_m)보다 발열종료온도(T_f)가 보다 크게 나타나고 있다. 분위기기체가 질소일 경우에는 발열개시온도(T_o)의 경우 155℃에서 156℃로 1℃ 그리고 발열최대온도(T_m)는 184℃에서 185℃로 1℃ 고온쪽으로 이동하였다. 발열종료온도(T_f)의 경우 203℃에서 219℃로 16℃ 높게 나타나고 있다. 이와 같은 경향은 승온속도가 10, 5, 2.5℃/min 일 경우에도 비슷하게 나타나고 있다. 또한 발열량(Q)은 분위기기체가 공기일 경우 압력이 0kg/cm²G 일 때 210cal/g에서 압력이 41.5kg/cm²G로 증가하면 251cal/g으로 41cal/g 크게 나타나고 있다.

분위기기가 질소일 경우에도 압력이 0kg/cm²G에서 41.5kg/cm²G로 증가하고 있으며 발열량(Q)도 206cal/g에서 248cal/g으로 42cal/g증가하여 분위기기체가 공기일 경우와 비슷하게 증가하였다. 이와 같은 경향은 승온속도가 10, 5, 2.5℃/min 일 때도 유사하게 나타나는데 공기일 경우 발열량(Q)은 39℃, 38℃, 19℃ 각각 증가하였고 질소일 경우에는 42℃, 43℃, 22℃ 증가하였다.

나. 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)

<표7-2>는 98% DCP를 분위기기체 공기와 질소하에서 승온속도가 20, 10, 5, 2.5℃/min 변함에 따른 TG 분석 결과이다.

(1) 승온속도 영향

[그림7-4]는 공기중에서 승온속도의 변화에 따른 TG 분해 곡선이다. 승온속도가 20℃/min일 때, 98% DCP는 분해가 129℃에서 시작되어 186℃에서 12%,

195℃에서 31%, 185℃에서 92% 진행됨을 알 수 있다. 승온속도가 20℃/min일 때는 3단계에 걸쳐 분해가 급속하게 진행되나 승온속도가 10, 5, 2.5℃/min일 때는 1단계로 분해가 진행되어 승온속도에 따라 분해가 일어나는 양상이 달라지고 있음을 알 수 있다. 분해개시온도는 공기중에서 승온속도가 20, 10, 5, 2.5℃/min으로 변함에 따라 129℃, 116℃, 96℃, 89℃로 저온측으로 이동함을 알 수 있다. 분위기기체가 질소일 경우에도 분해개시온도는 132℃, 118℃, 98℃, 90℃로 낮은 온도로 이동하고 있다. 분해율은 약 91~88% 진행되었다.

(2) 분위기기체의 영향

DCP를 TG분석 시 분위기기체의 영향은 크지 않은 것으로 나타나고 있다. 분위기기체를 공기와 질소로 하고 승온속도를 20℃/min하여 측정하였을 때, 공기중에서 129℃로 질소일 때 132℃보다 3℃ 낮은 온도에서 분해가 시작되었다. 승온속도가 10, 5, 2.5℃/min일 때도 분위기기체가 질소일 경우가 약 2℃ 높은 온도에서 분해가 시작되었다. 분위기기체의 변화에 따른 분해율의 차이는 거의 없었다.

<표7-2> DCP 중량분석결과

물질명	승온속도	분해온도 (℃)		중량감소율 (wt%)		분해율 (wt%)	
		공기	질소	공기	질소	공기	질소
DCP (98%)	20	129.2-186.7	132.3-180.9	100-88.3	100-95.4	11.7	4.6
		186.7-195.0	180.9-194.1	88.3-69.2	95.4-83.1	30.8	16.9
		195.0-185.5	194.1-196.7	69.2-8.3	83.1-16.1	91.7	83.9
	10	120.5-190.2	118.3-193.3	98.0-16.0	100-15.3	88.0	84.7
	5	98.0-181.5	90.6-210.5	100-11.7	100-10.3	88.3	89.7
	2.5	89.0-177.0	88.1-217.3	100-11.3	100-11.7	88.7	88.3

(3) 분해속도

DCP는 TG 분해 시 승온속도가 20℃/min 일 때, 분해는 분해개시 후 1.7분 후에 92% 완료되었다. 승온속도가 10, 5, 2.5℃/min로 변함에 따라 분해개시 7.3, 10.8, 34.8분 후에 91~88% 분해가 진행되었으며 분위기기체에 대한 영향은 거의 없었다. 분해율은 승온속도가 느려짐에 따라 91%에서 88%로 감소하고 있다. [그림6-6]은 DCP를 공기 분위기기체하에서 승온속도를 20℃/min으로 하여 TG 및 DTA 분석 결과이다. DTA곡선을 보면 DCP는 승온속도를 20℃/min으로 하여 분해 시 39℃(녹는점)에서 용융 후 액체상태에서 130℃부근에서 급격한 발열분해반응으로 진행되는 것으로 생각된다.

4. 결과 고찰

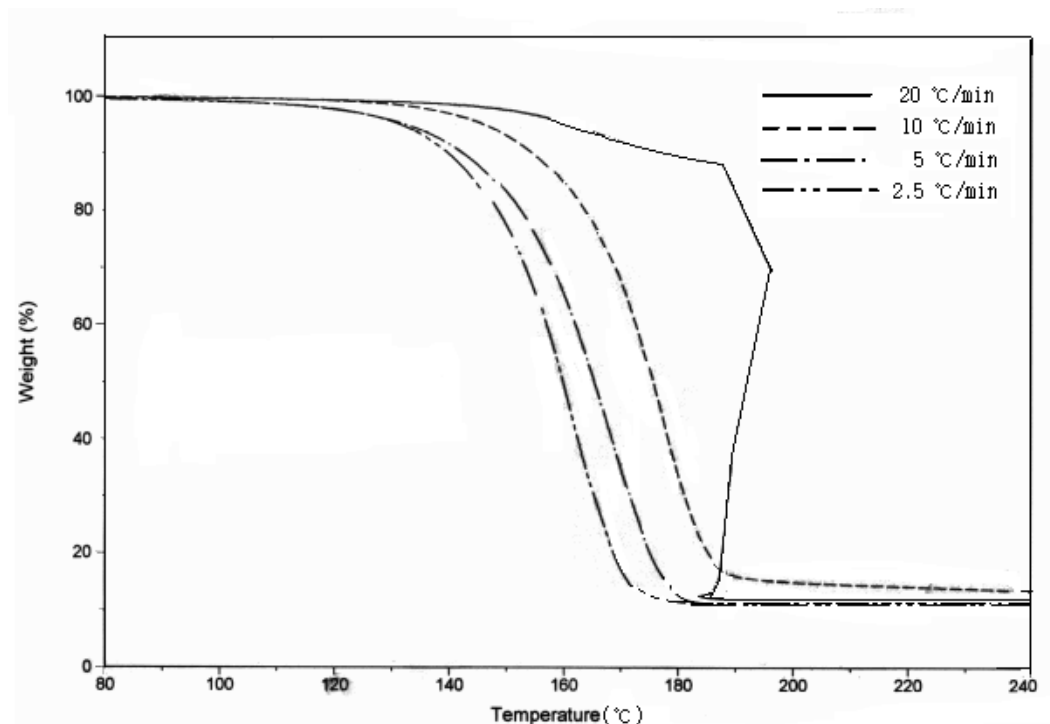
가. 발열개시온도

DSC 분석 결과로부터 DCP의 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m) 및 발열종료온도(T_f) 등은 분위기기체나 분위기기체의 압력변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 볼 수 있다. 발열개시온도(T_o)가 135~149℃로서 Sterling organic사의 Coates³¹⁾의 연구결과에 의하면적어도 35℃이하의 온도에서 취급하는 것이 안전하다고 할 수 있다.

나. 발열량

열적감도인자인 발열개시온도(T_o)는 분위기기체나 분위기기체압력에 대한 영향이 크지 않은 반면 발열량(Q_{DSC})은 분위기기체에 대한 영향은 크지 않으나 압력 변화에 대한 영향은 매우 크게 나타나고 있다. 발열량(Q_{DSC})은 1기압하에서 205~210cal/g 정도 이었다가 압력이 41.5kg/cm²G로 증가하면 225~250cal/g로 20~40cal/g로 증가하고 있으나 그 증가폭은 BPO나 MEK PO에

비하여 크지는 않다고 할 수 있다. 또한 탄동구포(彈動臼砲) 실험결과 DCP의 분해위력은 TNT 대비 0.5%라고 보고되어 있다³⁾.

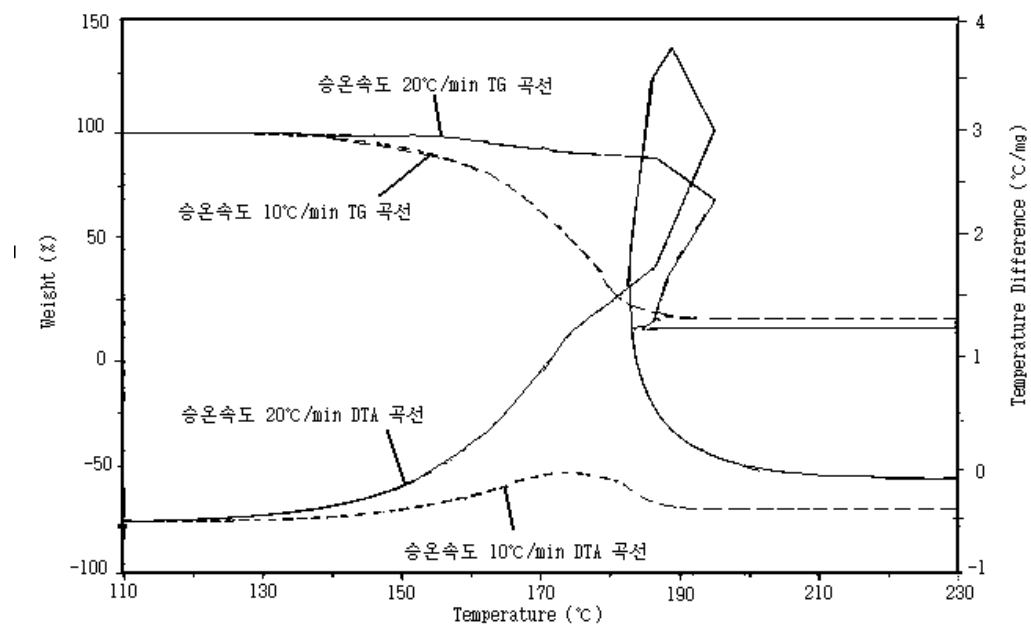


[그림 7-4] DCP 열중량(TG) 분석 시 승온속도 변화 곡선

다. 저장온도

DCP의 자기촉진분해온도(SADT)는 90℃로 보고되어 있는데³⁾ <표4-1>를 참고하면 관리온도는 80℃이나 이것은 선박운송 시의 관리온도로서 저장온도는

이보다 더 낮은 온도로 해야 안전을 확보할 수 있을 것이다. DCP의 활성화에너지는 36.6Kcal/mol, 한계온도(Critical temperature)로 90℃로 보고되어 있다³⁾.



[그림7-5] DCP TG-DTA 분석 곡선

라. 열안정성

98% DCP를 공기중 1기압하에서 DSC 분석한 결과로부터 얻은 발열최대온도(T_m)의 역수를 승온속도(α)의 대수값과 도시하였을 때 나타나는 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 36.0kcal/mol로서 문헌값 36.6kcal/mol과 거의

일치하였다. 또한 132.8℃에서 반감기가 60분이었고 반응열은 222.7cal/g이었다³⁾.

온도별 반응속도 상수와 반감기는 <표7-3>과 같으며 일정온도에서 분해시간과 분해율 데이터는 <표7-4>와 같다. 또한 일정 분해율에 도달하는 시간과 온도에 대한 데이터는 <표7-5>에 실었다.

<표7-3> 온도별 속도상수, 반감기

온도 (℃)	1/T (1000/K)	속도상수 (k)	반감기 ($t_{1/2}$)
109.0	2.617	7.0×10^{-4}	9.7×10^2
121.0	2.537	3.0×10^{-3}	2.2×10^2
133.0	2.462	1.1×10^{-2}	5.8×10^1
145.0	2.391	4.2×10^{-2}	1.6×10^1
157.0	2.325	1.4×10^{-1}	4.8
169.0	2.262	4.5×10^{-1}	1.5
181.0	2.202	1.3	5.1×10^{-1}
193.0	2.145	3.7	1.8×10^{-1}
205.0	2.091	1.0×10^1	6.8×10^{-2}

<표7-4> 일정온도에서 분해시간과 분해율

Time (hr)	Pct Conv: 80.0℃ (%)	Pct Conv: 90.0℃ (%)	Pct Conv: 100.0℃ (%)	Pct Conv: 110.0℃ (%)
5.0	9.736	34.51	80.22	99.69
10.0	18.520	57.11	96.09	100.00
15.0	26.460	71.91	99.23	100.00
20.0	33.620	81.60	99.85	100.00
25.0	40.080	87.95	99.97	100.00
30.0	45.910	92.11	99.99	100.00

<표7-5> 일정분해율에서 분해시간과 분해온도

Temperature (℃)	Conv Time: 1.0% (sec)	Conv Time: 2.5% (sec)	Conv Time: 5.0% (sec)	Conv Time: 10.0% (sec)
120.00	6.2×10^{-2}	1.5×10^{-1}	3.1×10^{-2}	6.5×10^{-1}
140.00	6.6×10^{-3}	1.6×10^{-2}	3.3×10^{-2}	6.9×10^{-2}
160.00	8.6×10^{-4}	2.1×10^{-3}	4.4×10^{-3}	9.1×10^{-3}
180.00	1.3×10^{-4}	3.4×10^{-4}	6.9×10^{-4}	1.4×10^{-3}
200.00	2.4×10^{-5}	6.2×10^{-5}	1.2×10^{-4}	2.6×10^{-4}

제 8 장 결 론

유기과산화물은 본질적으로 불안정한 자기반응성물질로서 열이나 기계적인 충격, 마찰에 대하여 매우 민감할 뿐만 아니라 분해, 폭발 시 그 위력 또한 매우 크서 TNT 수 %의 위력을 나타내고 있다. 또한 나프텐산 코발트, 철 등과 같은 금속분과 같은 이물질(異物質)의 혼입 시 분해가 촉진되고 발연황산, 염산, 발연질산, 클로로슬폰산 등과 접촉 시에도 발열 발화의 위험이 크다. 이와 같은 위험성은 유기과산화물의 구조적인 특성이나 그 상태에 따라 다르게 나타나고 있다. 따라서 물질마다 위험성을 정확하게 평가할 수 있는 여러 시험을 행하고 그 시험 결과를 종합하여 위험성을 평가하여 위험 등급을 정하고 있다. 열분석(Thermal analysis)은 유기과산화물의 열분해 발생의 용이함이나 분해위력을 평가하는데 매우 유용한 결과를 얻을 수 있는 분석법 중의 하나이다.

국내에서 제조되어 유통되고 있는 95%, 75%, 27% BPO와 55% MEK PO 그리고 수입되어 유통되고 있는 98% DCP에 대해서 DSC, PDSC, TG, DTA등과 같은 열분석장비를 이용한 실험 결과와 이들 결과를 이용하여 구한 열안정성 데이터를 요약 정리하면 다음과 같다.

1. BPO

가. 95% BPO는 105~112℃에서 발열이 시작되고 발열은 승온속도가 느려질수록 보다 낮은 온도에서 시작되고 있다. 발열개시온도(T_o)는 분위기기체나 분위기기체 압력의 변화에는 영향을 거의 받지 않는다. 75% BPO는 102~110℃에서 발열이 시작되고 승온속도, 분위기기체 및 압력변화에 대한 영향은 95% BPO일 때와 유사하다.

나. 95% BPO의 분해열(Q_{DSC})은 1기압하에서 295~325cal/g로 승온속도가 빨라질수록 질소보다는 공기 중에서 보다 크게 나타나고 있다. 또한 분위기기체의 압력이 41.5kg/cm²G에서는 분해열(Q_{DSC})이 393~418cal/g으로 증가한다. 이 경우에도 승온속도가 빨라질 수 록 질소보다는 공기 중에서 보다 크게 나타나고 있다. 75% BPO의 분해열(Q_{DSC})은 0kg/cm²G에서 280~300cal/g, 41.5kg/cm²G에서 380~400cal/g으로 95% BPO일 때 보다 약20cal/g이상 낮게 나타나고 있으며 승온속도와 분위기기체에 대한 영향은 95% BPO와 비슷하다. 27% BPO는 0kg/cm²G에서 80~100cal/g, 41.5kg/cm²G에서 165~170cal/g를 나타내고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 BPO의 분해 시 열적감도인자는 승온속도나 분위기기체와 그 압력의 영향을 크게 받지 않으나 발열량(Q)과 같은 열적위력인자는 압력에 영향을 크게 받고 있다. 분해에 의해 생성되는 압력은 위험성을 증가시킬 수 있으므로 건조나 저장용기의 선택 시 고려해야 할 사항이다.

다. TG에 의한 분해 시 95% BPO는 103~107℃에서 분해가 시작되어 8~14초후에 분해가 92~95% 진행된다. 분해는 승온속도가 느려질수록 낮은 온도에서 분해가 시작되고 분해속도는 느려진다. 승온속도 변화에 따른 분해율의 차이는 크지 않다. 75% BPO는 102~107℃에서 분해가 시작되어 10~14초 후에 분해가 75% 진행된다. 승온속도와 분위기기체에 대한 영향은 95% BPO와 같다. 27% BPO는 115~120℃에서 분해가 시작되어 6초 후에 20~23% 진행되었다.

라. BPO TG 분해 시 분해곡선은 2, 3단계로 분해가 진행되는 것으로 나타나고 있는데 이것은 BPO의 분해가 급격한 발열 분해로 진행되기 때문에 나타나는 현상이다. 온도가 상승하면서 수분이 증발하고 BPO는 건조한 분말상태로 되면서 동시에 급격한 분해가 일어나고 있다. 따라서 BPO 취급 시 수분이 증발되어 수분함량이 줄어들면 위험성이 크게 증가하므로 특별한 주의가 필요하다.

마. DTA 분석 곡선으로부터 BPO는 100~110℃에서 용융(융점 105℃)에 의

한 흡열이 일어나는 동시에 급격한 발열이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이것은 BPO가 액상분해로 진행된다는 것을 나타내고 있는 것으로 발포제 ADCA의 고체상 분해보다 분해위력이 크게 나타나고 있다.

바. 95% BPO의 활성화에너지는 44.9kcal/mol이고 79.9℃에서 1시간이 경과하면 AO가 반으로 되며 반응열은 374.4cal/g으로 매우 크게 나타나고 있다. 또한 80℃에서 4~6시간 경과하면 92~98% 분해한다.

2. MEK PO

가. MEK PO는 117~134℃에서 발열이 시작되고 발열은 승온속도가 느려질수록 보다 낮은 온도에서 시작되고 있다. 발열개시온도(T_0)는 분위기기체나 분위기기체의 압력의 변화에는 영향을 거의 받지 않는다.

나. MEK PO의 분해열(Q_{DSC})은 1기압하에서 188~195cal/g로 승온속도가 빨라질수록 크게 나타나고 있으며 분위기기체에 대한 영향은 거의 없다. 그러나 분위기기체의 압력이 41.5kg/cm²G일 때는 분해열(Q_{DSC})이 344~368cal/g으로 156~170cal/g 증가한다. 이 경우에도 승온속도가 빨라질수록 질소보다는 공기 중에서 보다 크게 나타나고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 MEK PO의 분해 시 열적감도인자는 승온속도나 분위기기체와 그 압력의 영향은 거의 없으나 발열량(Q)과 같은 열적위력인자는 압력에 영향을 크게 받고 있다. 분해에 의해 생성되는 압력은 위험성을 증가시킬 수 있으므로 저장용기의 선택 시 고려해야 할 사항이다.

다. TG에 의한 분해 시 95% MEK PO는 59~61℃에서 분해가 시작되어 7~36분 후에 분해가 85~92% 진행된다. 분해는 승온속도가 느려질수록 낮은 온도에서 시작되고 분해속도는 느려진다. 승온속도 변화에 따른 분해율의 차이는 크지 않다.

라. 반응열은 107.4cal/g으로 비교적 작으나 활성화에너지는 26.7kcal/mol로서 비교적 낮은 편으로 이 물질의 혼입시 분해, 폭발의 위험이 매우 클것으

로 생각된다.

3. DCP

가. DCP는 136 ~ 149℃에서 발열이 시작되고 발열은 승온속도가 느려질수록 보다 낮은 온도에서 시작되고 있다. 발열개시온도(T_o)는 분위기기체나 분위기기체의 압력의 변화에는 영향을 거의 받지 않는다.

나. DCP의 분해열(Q_{DSC})은 1기압하에서 195 ~ 210cal/g로 승온속도가 빨라질수록 크게 나타나고 있으며 분위기기체에 대한 영향은 거의 없다. 그러나 분위기기체의 압력이 41.5kg/cm²G일 때는 분해열(Q_{DSC})이 220 ~ 250cal/g으로 25 ~ 40cal/g 증가하나 BPO나 MEK PO일 때보다는 크지 않다. 이 경우에도 승온속도가 빨라질수록 질소보다는 공기 중에서 보다 약간 크게 나타나고 있다.

다. TG에 의한 분해 시 DCP는 88 ~ 132℃에서 분해가 시작되어 2 ~ 35분 후에 분해가 83 ~ 92% 진행된다. 분해는 승온속도가 느려질수록 낮은 온도에서 분해가 시작되고 분해속도는 느려진다. 승온속도 변화에 따른 분해율의 차이는 크지 않다.

라. DCP TG 분해 시 승온속도가 20℃/min일 때 분해곡선은 3단계로 분해가 진행되는 것으로 나타나고 있는데 이것은 DCP의 분해가 급격한 발열 분해로 진행되기 때문에 나타나는 현상이다.

마. DTA 분석 곡선으로부터 DCP(융점 39℃)는 용융후 액체상태에서 급격한 분해가 88 ~ 132℃에서 일어나는 것을 볼 수 있다. 따라서 열 분해시 급격도상승은 분해를 급속하게 진행시켜 그 피해가 커질 수 있다.

바. 활성화에너지는 36.0kcal/mol로서 이물질(예, 산, 알칼리 등)의 혼입시 활성화에너지 낮아지는 효과로 인하여 분해, 폭발이 일어날 가능성이 크다고 볼 수 있다.

유기과산화물은 용도에 따라 많은 종류가 다양한 형태로 제조 또는 수입되

어 유통되고 있다. 또한 수요자의 요구에 따라 활성산소량(AO)이 다른 제품이 유통되고 있다. 따라서 각국 마다 유통되고 있는 유기과산화물은 자국의 산업의 특성이나 법규 등과 같은 조건에 따라 함유량이 각기 다른 제품이 많이 있다. 유기과산화물에 대한 많은 시험결과와 연구결과가 보고 되어 있지만 국내에서 유통되고 있는 유기과산화물에 대한 상세한 실험데이터는 제조, 저장 및 운송 시 한계온도 설정에 활용할 수 있을 것으로 생각된다. 아울러 공정 중에 부 반응 결과 생성된 미량의 과산화물이 일으키는 분해 폭발이나 저장 시 햇빛($h\nu$) 등에 의한 산화에 의해 생성된 과산화물의 폭발과 같이 공정 중에 투입된 화학물질이 공정조건과 연관되어 발생할 수 있는 사고에 대해서도 연구를 수행할 필요성이 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. 有機過酸化物 “その化學と工業的利用”, 有機過酸化物研究グループ編. 化學工業社
2. 有機過酸化物. 化藥ヌーソー株式會社
3. 有機過酸化物. 日本油脂
4. Ta-Cheng Ho and Yih-Shing Duh, "Case Studies of Incidents in Runaway Reactions and Emergency Relief", Process Safety Progress, Vol.17, No.4, pp.259 ~ 262, 1998
5. 化學防災指針. 日本化學會 編. 丸善株式會社
6. Bailey, P.S. et. al., J. Chem. Educ., Vol.52, pp.525 ~ , 1975.
7. Leleu, Cahiers, Vol.99, pp.279 ~ , 1980.
8. Pryor, W.A. et. al., J. Org. Chem., Vol.37, pp.2885 ~ , 1972.
9. Horner, L. et. al., Chem. Ber., Vol.86, pp.1071 ~ 1072, 1953.
10. Sutton, D.A., Chem. & Ind., pp.272 ~ , 1951.
11. MCA Case History No.996.
12. 吉田忠雄, 中村昌允, 長谷川 和俊, 安全工學. Vol.35, No.5, pp.370 ~ 378, 1996.
13. Alan C. Baldwin, The Chemistry of Functional Groups, Peroxides, John Wiley & Sons Ltd, 1983.
14. Korea Fine & Specially Chemical General Book 1998, Chemical Information Service, pp.551 ~ 553, 1997.
15. 吳栢均, 危險物質論, 技多利, pp.749 ~ 765, 1994.
16. 清水守, 安全工學, Vol.34, No.3, 1995.
17. C.M.McCloskey, " Safe Handling of Organic Peroxides : An Overview", Plant/ Operations Progress, Vol.8, No.4, pp.185 ~ 188, 1989.
18. D.C.Noller, S.J.Mazurowski, etc., Ind. Eng. Chem., V.56, N.12, p.18, 1964.

19. 北川宏 外 三人, “有機過酸化物の 安全性について”, 安全工学, Vol.4, No.2, pp.131 ~ 141, 1965.
20. 北川宏, “有機過酸化物の 爆発性”, 安全工学, Vol.7, No.2, pp.171 ~ 179, 1968.
21. V. Krishna Mohan, J. Edmund Hay and Karl R. Becker, " Hazard Evaluation of Organic Peroxides", J. of Hazard. Mat., Vol.5, pp.197 ~ 220, 1982.
22. NFPA 43B. “Code for Storage of Organic Peroxide Formulation.” 1986 Edition
23. “Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards.” L.Bertherick, Butterworths. 4th ed., 1990.
24. Uetake Kazuya, Sakikawa Noriyuki, " Safety of Organic Peroxides. I. Thermal Instability of Benzoyl peroxide." Nippon Kagaku Kaishi, Vol.3, pp.575 ~ 583, 1974.
25. C.M.McCloskey, A.Ellis, " Effect of Moisture on the Ignition, Burning, and Detonation Characteristics of Benzoyl peroxide", Tech. Pap. Reg. Tech. Couf. Soc. Plast. Eng., Cleveland Sect. pp.68 ~ 71, 1966.
26. D.H.Fine, P.Gray, Comb. and Flame, Vol.11, No.1, pp.71 ~ , 1967.
27. Michael E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, p.30, 1988.
28. "Guideline for Safety Storage and Handling of Reactive Materials", AICHE CCPS, pp.226 ~ 228, 1995.
29. R.H.Perry and C.H.Chilton, Chemical Engineering Handbook, 5th, ed., pp.3 ~ 111, 1973.
30. 森崎 繁 外 二人, “反応性物質の 熱安定性に 關する研究”, 産業安全研究所 特別研究報告(RIIS-SRR-83-1), pp.1 ~ 97, 1983.
31. C.G.Coates and Riddell, Chemistry and Industry, Vol.7, pp.84 ~ , 1981.

32. T.C.Hofelish and R.C.Thomas, International Symposium on Runaway Reactions, 74, 1989.
33. United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods; ST/SG/AC, 10/C, 4/R., 10 April, 1991.
34. 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, 1998.
35. DSC Thermal Stability Kinetics Data Analysis Program Manual, TA Instruments, Inc, pp.C-1 ~ C-6, 1994.

부 록

- I . 시차주사열량분석(DSC) 결과 종합
- II . 열중량분석(TG) 결과 종합

부록 I.

DSC분석결과 종합

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			
		승온 속도 (℃/min)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ² G)	발열개시 온도 T _o (℃)	발열최대 온도 T _m (℃)	발열종료 온도 T _f (℃)	발열량 Q(cal/g)
1	BPO(95%)	20	공기	0.0	110.42	115.76	169.00	326.20
		"	"	41.5	112.86	117.33	174.00	418.50
2		"	질소	0.0	109.89	114.37	171.00	308.60
		"	"	41.5	109.33	115.33	174.00	407.14
3		10	공기	0.0	108.39	110.22	158.00	317.32
		"	"	41.5	110.27	114.20	164.00	408.40
4		"	질소	0.0	107.91	111.00	158.00	304.60
		"	"	41.5	107.02	109.64	162.00	405.00
5		5	공기	0.0	108.71	110.48	153.00	306.00
		"	"	41.5	110.21	111.88	156.00	400.10
6		"	질소	0.0	106.97	108.46	155.00	303.80
		"	"	41.5	106.28	107.87	158.00	398.90
7		2.5	공기	0.0	106.29	107.49	147.00	304.60
		"	"	41.5	108.17	110.67	150.00	394.20
8		"	질소	0.0	105.34	106.69	141.00	295.00
		"	"	41.5	105.17	105.73	145.00	393.17
9	BPO(75%)	20	공기	0.0	109.87	113.81	170.00	301.80
		"	"	41.5	110.35	115.79	172.00	400.10
10		"	질소	0.0	109.34	113.89	172.00	290.11
		"	"	41.5	106.81	111.84	166.00	386.30

- 다음 페이지 계속 -

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			
		승온 속도 (℃/min)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ² G)	발열개시 온도 T _o (℃)	발열최대 온도 T _m (℃)	발열종료 온도 T _f (℃)	발열량 Q(cal/g)
11	BPO(75%)	10	공기	0.0	107.21	109.80	161.00	291.70
		"	"	41.5	108.74	111.76	161.00	395.24
12		"	질소	0.0	107.24	110.20	160.00	284.70
		"	"	41.5	103.21	105.97	158.00	385.00
13		5	공기	0.0	106.97	109.94	154.00	288.60
		"	"	41.5	107.12	111.27	155.00	391.40
14		"	질소	0.0	107.15	108.64	154.00	283.30
		"	"	41.5	102.90	104.67	145.00	375.29
15		2.5	공기	0.0	105.82	106.88	137.00	278.90
		"	"	41.5	106.70	107.47	141.00	391.00
16		"	질소	0.0	105.19	106.56	145.00	280.72
		"	"	41.5	102.34	103.42	141.00	380.10
17	BPO(27%)	10	공기	0.0	108.25	111.52	146.00	99.20
		"	"	41.5	111.04	112.75	163.00	170.40
18		"	질소	0.0	107.86	110.16	162.00	81.53
		"	"	41.5	107.48	109.52	140.00	165.85
19	DCP(98%)	20	공기	0.0	149.00	183.18	203.00	210.70
		"	"	41.5	164.63	184.36	246.00	251.00
20		"	질소	0.0	155.66	184.19	203.00	206.27
		"	"	41.5	156.55	185.41	219.00	248.70

- 다음 페이지 계속 -

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			
		승온 속도 (℃/min)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ² G)	발열개시 온도 T _o (℃)	발열최대 온도 T _m (℃)	발열종료 온도 T _f (℃)	발열량 Q(cal/g)
21	DCP(98%)	10	공기	0.0	145.49	176.31	201.00	208.21
		"	"	41.5	156.43	177.39	205.00	247.25
22		"	질소	0.0	146.19	176.15	209.00	200.00
		"	"	41.5	148.18	176.17	210.00	242.70
23		5	공기	0.0	141.64	168.50	190.00	206.12
		"	"	41.5	150.33	169.22	193.00	244.70
24	MEK-PO (55%)	"	질소	0.0	140.28	169.28	192.00	197.20
		"	"	41.5	141.03	170.90	200.00	240.90
25		2.5	공기	0.0	135.00	163.12	190.00	205.00
		"	"	41.5	135.77	163.98	193.00	224.10
26		"	질소	0.0	135.68	163.18	191.00	195.70
		"	"	41.5	135.89	163.50	192.00	217.50
27		20	공기	0.0	134.54	167.18	221.00	197.90
		"	"	41.5	135.21	168.61	262.00	368.50
28		"	질소	0.0	132.99	165.53	220.00	196.10
		"	"	41.5	137.04	167.50	266.00	361.10
29		10	공기	0.0	130.93	158.33	210.00	196.80
		"	"	41.5	134.03	162.95	227.00	366.27
30		"	질소	0.0	130.25	158.01	207.00	195.10
		"	"	41.5	133.02	158.43	220.00	356.30

- 다음 페이지 계속 -

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			
		승온 속도 (℃/min)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ² G)	발열개시 온도 T _o (℃)	발열최대 온도 T _m (℃)	발열종료 온도 T _f (℃)	발열량 Q(cal/g)
31	MEK-PO (55%)	5	공기	0.0	126.00	149.35	196.00	194.30
		"	"	41.5	123.93	154.53	237.00	351.70
32		"	질소	0.0	122.58	150.32	199.00	192.90
		"	"	41.5	124.31	151.78	243.00	349.00
33		2.5	공기	0.0	120.01	142.93	180.00	190.00
		"	"	41.5	125.17	145.01	189.00	346.60
34		"	질소	0.0	117.17	141.01	189.00	188.07
		"	"	41.5	119.60	145.19	196.00	344.20

부록 II.

TG분석결과 종합

번호	물 질 명	실 험 조 건		실 험 결 과		
		분위기 기체	승온속도 (°C/min)	분해온도 (°C)	중량감소율 (wt%)	분해율 (wt%)
1	BPO(95%)	공기	20	107.50 - 120.22	100 - 67.2	32.8
				120.22 - 117.54	67.2 - 5.7	94.3
2			10	106.88 - 119.73	100 - 62.0	38.0
				119.73 - 115.98	62.0 - 7.3	92.7
3			5	106.38 - 119.64	100 - 89.0	11.0
				119.64 - 114.15	89.0 - 10.3	89.7
4			2.5	104.11 - 117.37	100 - 68.7	31.3
				117.37 - 112.68	68.7 - 2.7	97.3
5		질소	20	106.74 - 119.06	100 - 62.0	38.0
				119.06 - 116.92	62.0 - 6.7	93.3
6		"	10	105.13 - 116.79	100 - 71.0	29.0
				116.79 - 114.51	71.0 - 6.3	93.7
7		"	5	104.6 - 114.37	100 - 58.7	41.3
				114.37 - 113.04	58.7 - 4.7	95.3
8		"	2.5	103.26 - 113.71	100 - 53.3	46.7
				113.71 - 111.16	53.3 - 7.7	92.3

- 다음 페이지 계속 -

번호	물 질 명	실험조건		실험결과		
		분위기 기체	승온속도 (°C/min)	분해온도 (°C)	중량감소율 (wt%)	분해율 (wt%)
9	BPO(75%)	공기	20	107.1 - 121.0	87.2 - 57.6	29.6
				121.0 - 118.5	57.6 - 3.2	84.0
10			10	111.65 - 115.42	98.0 - 61.3	36.7
				115.42 - 114.40	61.3 - 12.0	86.0
11			5	106.07 - 118.04	82.3 - 68.7	13.6
				118.04 - 114.82	68.7 - 4.3	78.0
12			2.5	105.18 - 119.64	81.3 - 62.3	19.0
				119.64 - 113.39	62.3 - 2.0	79.3
13		질소	20	107.54 - 121.34	83.7 - 52.7	31.0
				121.34 - 118.79	52.7 - 4.7	79.0
14		"	10	104.73 - 116.52	83.1 - 53.8	29.3
				116.52 - 114.11	53.8 - 8.5	74.6
15		"	5	103.93 - 116.52	82.0 - 70.0	12.0
				116.52 - 112.59	70.0 - 6.7	75.3
16		"	2.5	101.29 - 114.51	82.3 - 69.0	13.3
				114.51 - 112.10	69.0 - 6.7	75.6

- 다음 페이지 계속 -

번호	물 질 명	실험조건		실험결과		
		분위기 기체	승온속도 (℃/min)	분해온도 (℃)	중량감소율 (wt%)	전분해율 wt%)
17	BPO(27%)	공기	20	121.76 - 124.1	98.0 - 95.2	2.8
				124.1 - 123.32	95.2 - 74.4	23.6
18		질소	20	85.6 - 112.6	99.0 - 97.0	2.0
				112.6 - 117.5	97.0 - 79.0	20.0
19	DCP(98%)	공기	20	129.2 - 186.7	100 - 88.3	11.7
				186.7 - 195.0	88.3 - 69.2	30.8
				195.0 - 185.5	69.2 - 8.3	91.7
20		”	10	120.5 - 190.2	98.0 - 16.0	82.0
21		”	5	98.0 - 181.5	100 - 11.7	88.3
22		”	2.5	89.0 - 177.0	100 - 11.3	88.7
		질소	20	132.3 - 180.9	100 - 95.4	4.6
23	180.9 - 194.1			95.4 - 83.1	16.9	
	194.1- 196.7			83.1 - 16.1	83.9	
24	”	10	118.3 - 193.3	100 - 15.3	84.7	
25	”	5	90.6 - 210.5	100 - 10.3	89.7	
26	”	2.5	88.1 - 217.3	100 - 11.7	88.3	
27	MEKPO(55%)	공기	20	61.2 - 209.4	92.4 - 0	92.4
28		”	10	65.7 - 193.3	90.7 - 2.0	88.7
29		”	5	58 - 176.20	90.0 - 0	86.0
30		”	2.5	57.4 - 147.3	86.9 - 3.1	83.8

- 다음 페이지 계속 -

번호	물 질 명	실험조건		실험결과		
		분위기 기체	승온속도 (℃/min)	분해온도 (℃)	중량감소율 (wt%)	분해율 (wt%)
31	MEKPO(55%)	질소	20	77.7 - 209.6	90.3 - 2.0	88.3
32		"	10	73.7 - 193.0	88.7 - 3.3	85.4
33		"	5	61.1 - 177.6	89.0 - 1.3	84.7
34		"	2.5	58.9 - 166.8	89.0 - 4.2	84.8

본 연구보고서에 기재된 내용은 연구책임자의
개인적 견해이며, 우리 공단의 공식견해가 아
님을 알려드립니다.

한국산업안전공단 이사장

유기과산화물 열분해특성

(안전분야연구자료 연구원 2002-12-12)

발 행 일 : 2001. 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

인 쇄 : 성 문 사 ☎(02)2268-0520