

연구보고서
안전연 97-9-30

혼합위험물질의 열분해특성자료 개발 보급

1997. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

차 례

제 1 장 서 론	1
1. 연구의 필요성 및 목적	1
2. 연구기간	2
3. 연구내용 및 방법	2
제 2 장 화학발포제	5
1. 기술적·경제적 고려	5
가. 서 론	5
나. 화학 발포제	5
2. 발포제 분류와 반응모드	7
가. 아조(Azo) 화합물	8
나. 하이드라진 유도체	11
다. 세미카바지드(Semicarbazide)	14
라. 테트라졸(Tetrazole)	15
마. 벤조옥사아진(Benzoxazine)	15
바. 일반적인 화학발포제의 중요한 성질	16
사. 화학발포제의 시험	18
제 3 장 위험성 평가 실험	21
1. 개 요	21
2. 사용 기기	22
3. 실험	22
가. 시 료	22
나. 장치와 조작	23
4. 실험과 결과	25
가. ARC에 의한 위험성 평가	25
(1) ADCA(7 μ m)	25
(2) ADCA(14 μ m)	34

(3) DPT	58
(4) TSH	59
(5) TSS	63
(6) 5-PT	68
(7) OBSH	71
나. DSC에 의한 위험성 평가	73
(1) 분해열 측정	73
(2) 압력 영향	76
(3) 승온속도 영향	78
(4) 분위기기체 영향	81
(5) 시료량 영향	81
(6) 시료입자크기 영향	83
다. TGA에 의한 발포제 위험성 평가	84
(1) 승온속도 영향	84
(2) 시료입자크기 및 분위기기체 영향	87
(3) 분해가스	88
 제 4 장 연구 종합결과	91
1. ARC에 의한 위험성	92
2. DSC, PDSC에 의한 위험성 평가	101
3. TGA에 의한 발포제 위험성 평가	104
 제 5 장 결 론	105
 참 고 문 헌	107
 부 록	109
I. 발포제의 ARC 데이터	111
II. 발포제의 승온속도, 시료량 및 분위기기체(공기, 질소)변화에 따른 DSC데이터	139
III. 발포제의 분위기기체(공기, 질소)압력변화에 따른 DSC데이터	155
IV. 발포제 열분해(TG)시 승온속도의 영향 데이터	157

제 1 장 서 론

1. 연구의 필요성 및 목적

최근 정밀화학공업의 발전과 더불어 국내에서도 각종 화학물질의 사용과 그 취급량이 증가하고 있으며 종류 또한 다양해지고 있다. 또한 부가가치가 큰 화학제품을 생산하고자 새로운 합성방법을 개발하여 생산하거나 신제품 개발을 위하여 연구하고 있는 사업장이 현저히 증가하고 있는 실정이다. 그러나, 이 물질들은 열안전성, 반응 위험특성이나 취급하는 공정에 대한 위험성 평가등 안전을 확보할 수 있는 여러 조치가 미흡한 상태에서 운전되고 있어, 예기치 못한 화재·폭발로 인한 중대재해가 끊임없이 발생되고 있다.

특히 다양한 종류의 화학물질이 관여되는 정밀화학공업분야의 경우, 대부분 소량 다품종을 생산하는 회분식 공정(Batch process)이어서 생산품목에 따라 운전조건의 변형이 빈번하여 자동제어가 어렵고, 공정관리가 복잡하여 화재, 폭발, 폭주 반응 등의 위험성이 매우 크다. 또한, 화학제품을 생산하는데 수율이나 순도등 경제적인 측면에서만 검토하고 있지 취급물질이나 공정에 대한 위험성 평가를 수행하지 않는 상태에서 기존공정을 이용하여 생산하므로써 화재·폭발로 인한 중대재해가 계속해서 발생되고 있다.

1979년 7월 28일 아침 일본 고오베항구 한 컨테이너 야적장에 보관중이던 DPT(Dinitrosopentamethylenetetramine, 발포제)라는 화학물질이 폭발, 컨테이너에 들어있던 DPT 드럼통 수십개가 30~40m까지 비산되고 큰 폭발음과 함께 화염이 20m정도 치솟았다. 이 DPT는 한국제로 폭발원인은 DPT중에 산이나 그 밖의 불순물이 들어있었기 때문에, 여름철(7월) 높은 온도에 DPT 드럼통이 가열되어서

서서히 분해가 일어나 열이 드럼통내에 축적되어 마침내 발화, 폭발에 이른 것으로 추정되고 있다. 본 연구는 일본 고오베항구에서 발생한 화재·폭발사고의 기인물인 DPT가 한국산이라는 점과, 이와같은 물질, 즉 플라스틱 발포제 수십종이 국내에서 생산 및 수입되어 중·소규모 사업장에서 많이 사용되고 있다는 점, 그리고 발포제를 생산하여 국내는 물론 수출하고 있는 (주)○○의 한 수출품 (Azodicarbonamide, ADCA)에 대한 위험성 평가를 연구원에 의뢰한 점 등을 고려해, 발포제 위험성 평가를 연구과제로 하였다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 불안정한 또는 반응성이 강한 화학물질의 위험성을 평가하기 위한 일환으로 DPT등 7종의 발포제에 대해서 열안전성 및 분해위험성에 대해서 실험조사 평가하였다.

발포제는 고무나 플라스틱과 혼합해서 가열하는 것에 따라 이들내부에 작은 기포를 형성시키는데 사용되고 있다. 또한 발포제로 쓰이는 화학물질은 비교적 낮은 온도에서 분해되어 질소(N_2)나 이산화탄소(CO_2)와 같은 기체가 발생, 강한 힘으로 방출되기 때문에 주의해야 한다. 이 물질은 운반이난 저장시 온도관리를 잘못하면 폭발재해를 일으킬 수 있는데 이들 물질중에는 불활성가스 분위기 속에서도 발열적인 분해가 일어나는 특징을 갖고 있다.

2. 연구기간

1997. 1. 1 ~ 1997. 12. 31

3. 연구내용 및 방법

발포제와 같은 불안정한 물질의 위험성을 평가하기 위해서는 발화온도, 분해열, 분해속도, 충격감도, 지연성 등에 대해서 조사할 필요가 있다.

그러나, 이들의 위험성을 평가할 때, 대기압 공기중에서 가열하면 증발되거나 승화하는 물질도 있어 정확한 평가를 할 수 없는 경우도 있다.

대부분의 발포제는 대기압하에서 일정하게 가열하는 동안 물질중의 일부가 증발이나 승화하기 때문에 분위기 기체를 양압으로하여 실험하였다. 분해열이나 분해개시온도는 분위기기체인 질소나 공기중의 압력의 증가와 더불어 증가하는 경향이 있다. 또한 실험조건 중 외부와의 열교환이 전혀없는 단열조건과 외부온도와 평형을 이루는 등온조건하에서 실험하기 위해 단열조건을 ARC, 등온조건을 DSC기기를 사용하였다.

본 연구에서는 7종의 발포제의 열분해 위험성을 평가하기 위해서 가속속도열량계(ARC), 가압시차주사열량계(Pressure DSC) 그리고 열중량분석기(TGA)를 사용하여 연구하였다.

측정해야 할 인자는 발열개시온도, 발열량, 발열최고온도, 분해개시온도, 분해열, 분해속도 등 위험성을 평가할 수 있는 인자중 열분해 위험성을 평가할 수 있는 인자 10종이상을 측정하였다. 이와같은 인자는 시료의 양, 승온속도, 분위기기체(질소, 공기), 시료입자의 크기 등과 조건을 변화시켜가면서 데이터를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 데이터는 각종 문헌, 자료 데이터들과 상호비교 하면서 데이터 해석 및 위험성 평가를 하였다.

또한, 위의 실험에서 얻어진 데이터를 일관성 있게 정리하며 연구보고서 부록에 실어 관련 사업장에서 활용할수 있게 하였고, 연구보고서는 쉽게 풀어 쓰려고 노력은 했는데, 연구특성상 어려움이 많았다.

본 연구가 각종 발포제를 사용하는 사업장에서 유용하게 이용되었으면 하는 바람이다.

여 백

제 2 장 화학 발포제

1. 기술적 · 경제적 고려

가. 서론

폼(foams) 생산이 맨 처음 시작된 이래 수천종의 화학발포제가 확인되었지만, 이들 화합물중 많은수가 실험실 수준이상 결코 발전되지 않았다. 따라서, 오늘날 상업적으로 중요하게 많이 쓰이는 화학발포제는 10여종 이내이다. 제 2장에서는 화학발포제의 일반적인 성질 및 분류 등에 관하여 기술하고자 한다.

나. 화학 발포제

(1) 정의

발포제라는 항목은 넓은의미로 폴리머(polymer) 물질에 사용되어 폼(foam) 구조를 생산하는 유기 혹은 무기물로 나타낸다. 그런다음, 플라스틱 물질을 팽창시켜 폼(foam) 구조를 준다. 이 분해과정은 일반적으로 발열반응이고 비가역적이며, 특별히 좁은 온도범위에서 일어난다.

(2) 요구되는 성질

성질과 이상적인(ideal) 화학발포제는 1955년 Reed¹⁾에 의해 상세하게 기술되었다. 이 요건은 오늘날 아직도 타당하다. 팽창하는데 대한 발포제의 선택에서 주로 기준으로 삼는 것은 그것의 분해온도였다. 발생하는 기체는 제한된 온도범위에서 방출되어야만 하는데, 너무 많지 않아야 하고 또한 플라스틱물질의 가공온도

에 따라야 한다. 발포제는 폭발물의 경우처럼 너무 자발적으로 분해되어서도 안 되고, 발열반응에 의해서 발생하는 열에 의해서 열축적과 연소가 일어날 수 있어야 한다. 생성된 기체는, 가능하다면 질소기체이고 폭발성물질이 섞여있지 않은 것이 좋다. 발포제 뿐만 아니라 발포제의 분해생성물들은 어떤 건강위험, 바꾸어 말하면 열 안전성, 플라스틱의 기계적인 세기나 혹은 부식효과를 갖는 효과를 나타낸다. 분해 잔류물은 플라스틱과 혼합이 가능하기도 하고 유출이나 탈색의 원인이 되기도 한다.

끝으로, 발포제는 많은 기체를 발생시키어 상업적으로 유용하게 된다. 이와 같은 조건으로 볼때, 화학발포제보다 모든 관점에서 이상적인 것은 없다는 것은 명백하다.

(3) 화합물과의 부조화

화학발포제는 보통 입자크기가 작은 분말의 형태이나 때때로 액체일때도 있다. 물질속에서 발포제의 균일한 분산은 결과적으로 폼(foam)에 의해 팽창되는 플라스틱의 질에 결정적인 영향을 주므로 특별한 주의가 이단계에서 있어야 한다. PVC 플라스틱의 팽창에 있어서 발포제는 일반적으로 미리 분산된 페이스트(발포제 batch)의 형태로 가한다. 순수한 물질이 분말형태로 가하지는 것보다 페이스트 형태로 저어가면서 플라스틱에 가해지는 것이 더 분산이 잘되고 확실히 빠르다. 발포제는 여러 방법으로 가해지는데, 가장 간단한 것은 진행되는 granule의 표면에 가하는 것이다.²⁾ 즉 이것은 특별한 덤블링 혼합기 혹은 비슷한 설비에서 행해지는 것이다.^{3~5)}

(4) 폼(foam)의 성질

Cellular 플라스틱은 많은 응용분야에서 아주 우수하게 비팽창된 물질로 만들어 주는 광범위하고 뛰어난 성질을 갖고 있다.

아래 성질들은 특히 중요한 것이다.

- (가) 아주 낮은 밀도와 물질 보존
- (나) integral - skin 폼(foam)을 갖는것 보다 높은 특별한 견고성
- (다) 케이블 절연에 대한 보다 향상된 절연성질
- (라) 향상된 열과 소리 격리
- (마) TV set와 음향장비에 대해 하우징(housing)의 보다 우수한 성질
- (바) 접촉에너지의 보다 큰 흡수

(5) 상업적 중요성

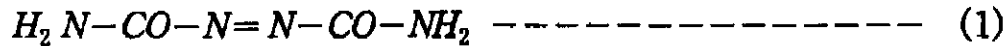
산업에서 화학발포제로 쓰이는 것은, 하이드라진 화합물유도체, 세미카바지드, 테트라졸과 벤조옥사진이다. 아조디카본아미드(Azodicarbonamide, ADCA)와 이들을 변형한 Celluar 플라스틱 계열이 모든 화학발포제의 약 95%를 차지하고 나머지 5%중, 약 2%가 Sulfohydrazide, 고온 발포제로 알려진 것이고 기타 1%이다. 발포제 총 소비량의 약 85%가 PVC에 쓰이고, 나머지 15%가 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 프로스티렌(polystyrene), ABS, 변형된 폴리페닐렌옥시드(polyphenylene oxide, Noryl), 폴리카본네이트(polycarbonate), 폴리아미드(polyamide) 그리고 열가소성 포리에스터(thermoplastic polyester)이다.

2. 발포제 분류와 반응모드

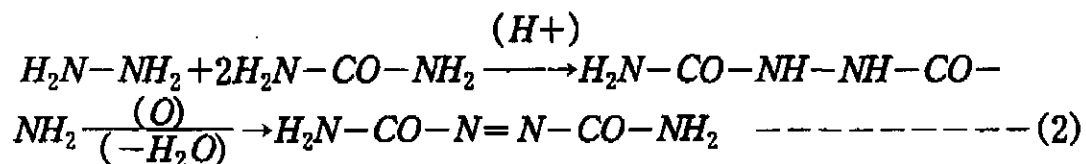
화학발포제에 대한 화학적인 지식과 분해과정의 이해는 특별히 응용분야에서 발포제를 선택할 때 매우 중요하다. 이때, 이것을 사용하는 동안 일어날 수 있는 문제들은 보다 쉽게 이해하고 보다 쉽게 문제를 해결할 수 있어야 한다.

가. 아조(Azo) 화합물

(1) 아조디카본아미드(Azodicarbonamide, ADCA)



ADCA는 두단계 반응으로 제조된다. 첫번째 단계(1)에서 히드라조디카본아미드(hydrazodicarbonamide)는 히드라진과 요소로부터 생성된다. 두번째 단계(2)에서 이 히드라조디카본아미드는 산화되어 ADCA로 바뀐다. ADCA 합성에 대한 화학반응식은 아래와 같다.



이때 사용하는 산화제는 염소(Cl_2), 과산화수소(H_2O_2)와 질산(HNO_3)이다.

입자크기에 의존하는 ADCA는 오렌지색에서 옅은 노란색이며 $1.65g/cm^3$ 의 밀도를 갖는 결정성 분발상태이고 공기중 $205\sim 215^\circ C$ 에서 분해한다. 이때 발생하는 기체의 양은 약 $220ml/g$ 으로 모든 상업적인 발포제중에서 가장 경제적이다. ADCA는 대부분의 유기용매와 가소제는 녹지 않는다.

실온에서 디메틸설폭시드(DMSO)에 대한 용해도는 약 $5g/100g$ 이고, 디메틸포름아미드(DMF)에 대한 용해도는 이보다 조금 낮다. ADCA는 불꽃(open flame)과 접촉시 자연발화하지 않으며 다른 물질을 연소시키지 않는다.

공기중에서 건조한 ADCA의 열분해는 다음과 같은 비의 분해생성물이 얻어진다.^{15),16)}

기체상태 생성물 : 32% (무게)

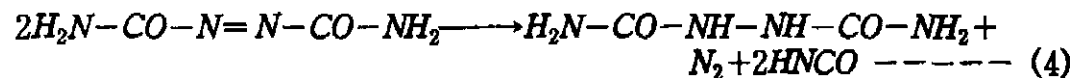
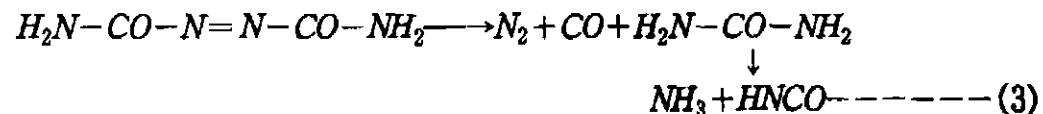
고체 잔류물 : 41% (")

승 화 : 27% (")

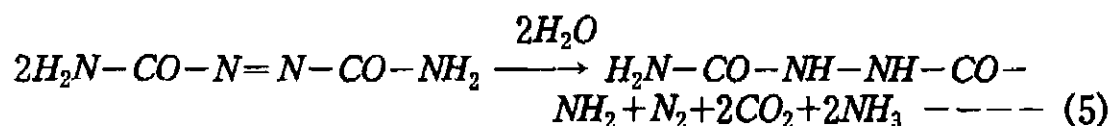
기체상태생성물 — $\left\{ \begin{array}{l} \text{질소(N}_2\text{)} : 65\% \text{ (부피)} \\ \text{일산화탄소(CO)} : 32\% \text{ (")} \\ \text{이산화탄소(CO}_2\text{)} : 3\% \text{ (")} \end{array} \right.$

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

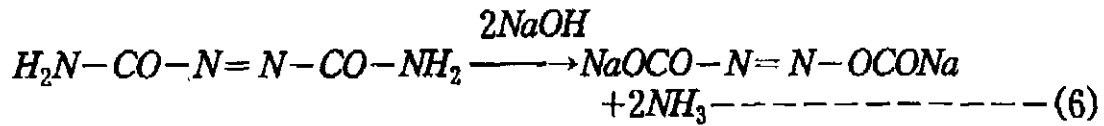
ADCA의 분해¹⁵⁾는 프라스틱 구조식과 온도에 따라 두 반응 메카니즘^{3),4)}중의 하나를 따른다.



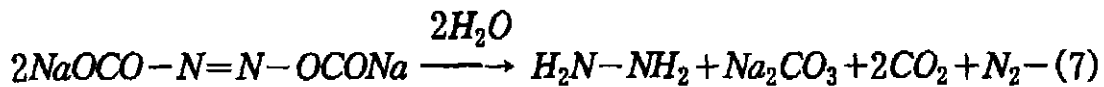
습기는 ADCA의 분해에 효과를 미친다. 고온에서 산이나 염기가 존재시, ADCA는 가수분해되어 하이드라토디카본아미드(hydratodicarbonamide), 질소(N₂), 이산화탄소(CO₂) 그리고 암모니아(NH₃)가 생성된다.



찬 알칼리 수용액과 혼재시, ADCA는 반응하여 대응되는 알칼리염을 생성한다.



만약, 용액을 가열하면 알카리 아조카르복실레이트(azodicarboxylate) 화합물로 분해되어 히드라진(hydrazine), 알카리 카본레이트(carbonate), CO₂와 N₂가 생성된다.



(2) 변형된 ADCA

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

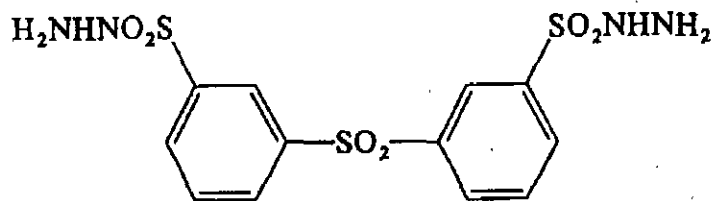
변형된 ADCA의 또다른 그룹은 사출과 투입 몰딩에 의해 비규칙적 스킨-폼의 제조에서 발전되었다. 이런 경우, 첨가제의 주 목적은 ADCA의 일반적인 분해과정을 변형시킨 것이고 몰드의 표면위의 돌출부와 dies, screw를 야기하는 시안누닉산의 생성을 억제한다. 여기서 사용하는 첨가제는 적은양의 수분을 갖고 있는 산화아연, 실리카산이다. 어쩌든 시안누닉산 대신에 상당량의 암모니아가스가 발생된다. 또한 첨가제는 균일하고 고운 셀 구조를 주는 nucleating agent로서 작용한다.

변형된 ADCA의 가능한 방법은 다른 화학발포제, 예를 들면 설퍼하이드라이드

술포하이드라지드(Sulfohydrazide)의 열분해시 분자내 산화-환원 반응(redox reaction)이 일어난다. 즉 부분적으로 흡열, 발열반응이 일어나 분해열을 떨어뜨린다.

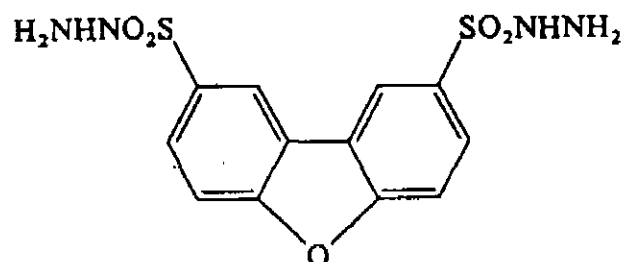
발포제가 프라스틱 물질속으로 들어 갔을 때, 분해반응은 조절할 수 있고, 발열적인 분해나 반응열은 쉽게 발산시킬 수 있다. 그러므로 분해 잔류물은 무색으로 남는다.

(2) 디페닐술포 - 3,3' 디술포하이드라지드 (Diphenylsulfone - 3,3' - disulfohydrazide)



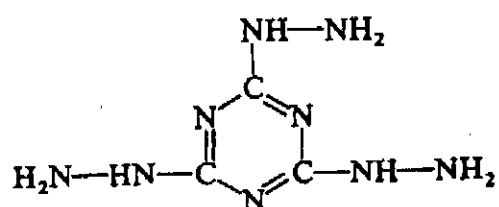
디페닐술포 (Diphenylsulfone - 3,3' - disulfohydrazide) 는 디페닐술포(diphenyl sulfone)의 클로술포네이션(chlorosulfonation)과 알칼리 용액속에서 히드라진과 연이은 반응에서 얻어진다. 디페닐술포 -3,3' - 디술포하이드라지드는 백색 결정성 분말이고, 분해온도는 약 155℃이다. 분해시 발생하는 기체의량은 110ml/g이다. 디페닐술포 - 3,3' - 디술포하이드라지드는 대부분 유기용매나 냉수에 녹지 않으나 디메틸폼아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 테트라하이드로푸란(THF), 시클로헥산온, 메틸에틸케톤(MEK)에 녹는다.

(3) 디페닐렌옥시드-4,4' -디술포하이드라지드 (Diphenylene oxide - 4,4' disulfohydrazide)



디페닐렌옥시드-4,4' -디술포하이드라지드(Diphenylene oxide - 4,4' disulfohydrazides)는 백색의 결정성 분말로 175~180℃에서 분해하고, 이때 발생하는 기체의량은 120ml/g이다. 대부분의 유기용매와 냉수에 불용이나 디메틸설폭사이드(DMSO)와 디메틸폼아미드(DMF)에 녹는다.

(4) 트리히드라진노트리아진 (Trihydrazinotriazine)

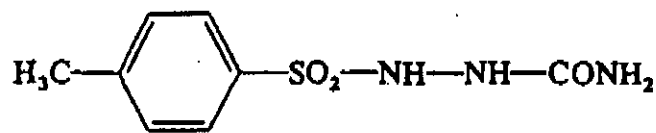


트리히드라진노트리아진 또는 시안누릭트리히드라지드는 시안누릭 클로라이드와 히드라진과의 반응에서 얻어진다. 이것은 백색 혹은 옅은 잿빛의 결정성 분말이며, 분해온도는 약 275℃이다. 320℃에서 측정된 방출가스의량은 225ml/g으로,

이것은 주로 질소(N₂)와 암모니아(NH₃)가스로 구성되어 있다. 펄라민이 고체 잔류물로서의 남아있다.

다. 세미카바지드(Semicarbazide)

(1) p-톨루엔 술폰닐 세미카바지드(p-Toluenesulfonyl semicarbazide)



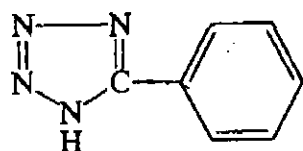
p-톨루엔술폰닐 세미카바지드는 산촉매하에서 술폰히드라지드와 소다움시안네이트(NaOCN)와 반응에 의해 만들어진다.

이것은 백색의 결정성 분말로, 분해온도는 공기중에서 228~235℃이다. 분해되었을 때 140ml/g의 분해가스를 얻는다. 다음과 같은 촉진제는 분해온도를 낮추는데 효과적이다. 즉, 글라콜, 아연 화합물, 스테아릭산, 요소, 이염기 납 프탈레이트, ADCA와 4,4'-옥시비스(벤젠 술폰히드라지드)이다. p-톨루엔술폰닐 세미카바지드는 대부분의 유기용매와 물에 불용이다. 그러나 이것은 디메틸설폭시드(DMSO), 디메틸폼아미드(DMF), 디메틸아세트아미드 그리고 알칼리 수용액에 녹는다. 건조상태의 p-톨루엔술폰닐 세미카바지드의 분해시 다음과 같은 가스와 고체 잔류물이 생긴다¹⁴⁾.

- 기체 ; N₂:55%, CO₂:37%, CO:2%, NH₃:3%
- 고체잔류물 ; ditolyl disulfide, p-toluene ammonium sulfonate.

라. 테트라졸(Tetrazole)

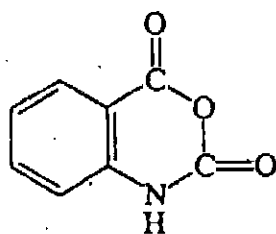
(1) 5-페닐테트라졸(5-phenyltetrazole)



페닐테트라졸은 백색의 결정성 분말로 공기중에서 240~250℃에서 분해된다. 260~265℃에서 방출되는 가스의 양은 210ml/g이며, 발생되는 가스는 모두 질소(N₂)가스이다. 5-페닐테트라졸은 에탄올이나 다른 일반적인 용매에 쉽게 녹는다. 5-페닐테트라졸의 열분해시 얻어지는 대부분의 잔류물을 3개가 치환된 헤테로시클릭 화합물로 구성되어 있다. 이들은 아미노 디페닐트리아졸(aminodiphenyltriazole), 3,3' - 디페닐 - 1,2,4 - 트리아졸(3,3' - diphenyl - 1,2,4 - triazole) 그리고 트리페닐 - s - 트리아진(triphenyl - s - triazine)이다.

마. 벤조옥사아진(Benzoxazine)

(1) 아이사토익 무수물(Isatoic anhydride)



아이사토의 무수물은 빛에 노출되면, 갈색 결정성 분말로 변하고, 분해온도는 공기중에서 210~225℃이다. 분해시 발생되는 가스는 250℃에서 115ml/g이고 가스 성분은 대부분이 이산화탄소(CO₂)이다. 분해온도는 적은량의 산이나 알칼리를 가

하면 낮아진다. 아이사토의 무수물은 대부분의 유기용매나 물에 불용이나 디메틸 폼아미드(DMF)와 디메틸설폭시드(DMSO)에 녹는다.

바. 일반적인 화학발포제의 중요한 성질

일반적으로 널리 쓰이고 있는 화학발포제의 분해범위, 발생되는 가스량, 주요용도 등을 <표 2-1>에 정리하였다. 또한 본 연구에 사용된 ADCA등 6종의 발포제에 대한 물리, 화학적 성질 및 화재·폭발 위험성 등에 관하여 <표 2-2>에 정리하였다.

<표 2-1> 화학발포제의 분해범위, 발생되는 기체량, 주요용도

화학 발포제 명	공기중 분해범위 (℃)	기체량 (ml/g)	주요 용도
Azodicarbonamide	205 to 215	220	PVC,PE,PP,PS, ABS,PA
Modified azodicarbonamide	155 to 220	150 to 220	PVC,PE,PP,EVA, PS,ABS
4,4' - Oxybis (benzene-sulfohydrazide)	150 to 160	125	PE,PVC,EVA
Diphenylsulfone-3,3' disulfohydrazide	155	110	PVC,PE,EVA
Diphenylene oxide - 4,4' -disulfohydrazide	175 to 180	120	PE,PVC,EVA
Trihydrazinotriazine	275	225	ABS,PE,PP,PA
p-Toluenesulfonyl semicarbazide	228 or 235	140	ABS,PE,PP,PA,PS
5-Phenyltetrazole	240 or 250	190	ABS,PPO,PC PA,PBTP
Isatoic anhydride	210 to 225	115	PS,ABS,PA,PPO, PBTP,PC

<표 2-2> 각종 발포제의 성질

번호	물질명	CAS 번호	외 관	MP(℃)	용해도(SLB)	화재위험	분해	기 타
1	ADCA (Azodicarbonamide)	123-77-3	오렌지-붉은색 혹은 노란색 분말	225 (205~215℃ 분해)	· DMSO, 온수에 녹음. · 에테르에 약간 녹음 · 대부분의 유기용매 와 냉수에 불용	가연성물질 이다	가열분해시 질소 gas 발생	· 높은온도에서 가수분해 되어 N_2, CO_2, NH_3 발생 · 밀도 : 1.65g/cm ³
2	DPT (Dinitrosopentamet- hylene tetramine)	101-25-7	· Light cream-col- ored powder · 옅은 노란색침 상결정	203	· DMF, MEK, 아세톤에 녹음	중간정도의 화재위험이 있다.		· 인간에 발암위험이 있다. · 203℃(m.p) 약간 넘는 온도에서 발열 분해 · Mineral Acid와 염의 존 재하에서 격렬히 분해 한다.
3	TSH (p-Toluenesulphony- lhydrazide)	1576-35-8	백색결정성 분말	103~160 (분해)		가연성 고체		· 더스트/공기 혼합물은 발화, 폭발할 수 있다. · 열, 스파크와 같은 발화원 을 피할 것. · 산화성 물질과 접촉금지
4	TSS (p-Toluenesulphonyl semicarbazide)							
5	5-PT (5-Phenyltetrazole)	18039-42-4	분말	216 (분해)		가열시 폭발한다.	가열 분해시 CO_2, N_2 발생	· 더스트/공기 혼합물은 발화, 폭발한다. · 가열, 충격, 마찰 등에 의 해 폭발할 수 있다. · 산화성 물질과 접촉금지
6	OBSH (4,4-Oxybis(benzene sulphonylhydrazide)	80-51-3	백색 결정성 분말, 무색	150~160 (157~160 ℃분해)	· 아세톤에 녹음. · 메틸알콜에서 중간 정도 녹음. 가솔린, 물에서 불용			

사. 화학발포제의 시험

발포제의 완전한 성질을 얻기 위해 다양한 조건에서 안전성과 물리적, 화학적 그리고 독성시험이 일반적으로 수행된다.

- 외관과 냄새(appearance and odor)
- 순도(degree of purity)
- 불순물(impurities)
- 밀도(bulk density and free-flowing properties)
- 정전기 생성(electrostatic buildup)
- 폭발위험(explosion risk)
- 입자크기와 입자크기 분포(particle size and particle size dispersion)
- 발생된기체 수율
- 분해 모드 및 온도(mode and temperature of decomposition)
- 다른 칼로리메타 데이터(other calorific data)
- 분해 잔류물(decomposition residues)
- 재의 내용과 그재의 분석(ash content and spectral analysis of the ash)
- 실제적, 기술적인 성질(practical, technological properties)
- 독성과 피부내성(toxicology and skin tolerance)

이와 같은 모든 특성은 원료물질 제조에 의해 결정된다. 어쨌든, 이것은 들어오는 상품을 체계적으로 검사를 수행해야하는 협약을 준수해야 한다. <표 2-3>은 본 연구에 사용된 7종의 발포제에 대한 (주)○○ (발포제 위험성평가 시험의뢰 및 제공회사)이 제공한 시험결과를 정리한 것이다.

< 표 2-3> 본 연구에 사용된 발포제의 시험결과

일련 번호	물질명	외 관	수분(%) (사용량, g)	분해온도(℃) (사용량, g)	기체량(ml/g) (사용량, g)	입자크기(μm) (사용량, g)	pH 사용량, g	비 고
1	ADCA (7μm)	엷은 노란색 미세한 분말	0.3이하 (10)	201~205 (0.2)	280~300 (0.2)	16~18 (미량)	65~7.0 (10)	
2	ADCA (14μm)	오렌지-노란색 미세한 분말	0.3이하 (10)	201~205 (0.2)	280~300 (0.2)	61~72 (미량)	65~7.0 (10)	
3	DPT	엷은 노란색 미세한 분말	0.3이하 (10)	175~185 (0.2)	240~260 (0.2)	17~24 (1.45)	65~7.5 (10)	
4	TSH	백색의 미세한 분말	0.3이하 (10)	229~235 (0.5)	150~160 (0.5)	10~20 (미량)	65~7.5 (10)	
5	TSS	백색의 미세한 분말	0.5이하 (10)	147~153 (0.5)	120~130 (0.5)	6~9 (1.42)	65~7.5 (10)	
6	5-PT	백색 침상 결 정	0.50~ 0.75이하 (10)	234~245 (0.2)	180 (0.2)		65~7.5 (10)	
7	ORSH	백색의 미세한 분말	1.0	158~164 (0.5)	125~140 (0.5)	17~19 (미량)	60~8.0 (10)	

* 위의 자료는 (주)○○에서 제공한 것임

여 백

제 3 장 위험성 평가 실험

1. 개 요

화학물질의 위험성을 나타내는 주요인자로서 발열개시온도, 분해개시온도, 발화온도, 분해열, 단열온도상승, 최대발생압력, 압력발생속도, 분해나 연소속도 등이 있는데, 이들 인자를 측정하는 방법으로, 발포제의 열 안전성 평가에는 가속속도열량계(ARC)와 시차주사열량계(DSC), 압력시차주사열량계(PDSC)를 사용하였고, 발포제의 열분해 위험성은 열중량분석기(TGA)를 사용하였다. 시차주사열량계(DSC)나 압력시차주사열량계(PDSC)는 모두 동온조건이고 가속속도열량계(ARC)는 단열조건하에서 실행되는 것이다.

본 연구에서 비단열방식 뿐만 아니라 단열방식에 의해서도 이들 인자를 측정하여 상호 데이터를 비교 평가함으로써 보다 정확한 위험성평가가 될 수 있도록 하였다. 시차주사열량계(DSC, PDSC)를 이용하여 발열개시온도, 발열최고온도, 발열종료온도 발열량 등을 측정하였고, 또한 시료량, 시료입자의 크기, 승온속도, 분위기 기체, 분위기 기체의 압력변화에 의한 영향 등에 대하여 실험하였다. 단열방식에 의한 측정을 위해 가속속도열량계(ARC)을 사용하였으며 발열개시온도, 단열온도상승, 최대발생압력, 압력발생속도 등을 측정하였다. 또한 분해개시온도, 분해열, 분해속도, 분해열 등은 열중량분석기를 이용하여 측정하였다.

본 연구에 사용된 화학물질은 국내(주)○○에서 현재 사용 및 생산, 수출되고 있는 7종의 발포제를 제공받아 실험에 사용하였다.

2. 사용 기기

본 실험에 사용한 시차주사열량계(DSC,PDSC)는 미국 TA Instruments Inc.의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 2910과 가압하여 사용할 수 있는 PDSC(Pressure Differential Scanning Calorimeter) 그리고 열중량분석(TGA)과 시차열분석(DTA)을 동시에 수행할 수 있는 SDT 2960(Simultaneous DTA-TGA)을 사용하였다. 또한 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)는 미국 CSI사(Columbia Scientific Industries Co.)의 것을 사용하였다. 시료용기는 Hastelloy-C(wall thickness 0.032 in.,busting pressure 45,000psi, 1/4inch)혹은 Titanium용기를 사용하였으며, 압력측정을 위해 구경 1/8in, 길이 1inch인 튜브가 부착된 공칭직경 1inch의 Bomb을 사용하였다.

3. 실험

가. 시 료

본 연구에 사용된 발포제는 국내 (주)○○에서 생산, 판매, 수출하고 있는 것을 연구의뢰 받아 사용하였다. 발포제에는 유기계의 것과 무기계것이 있는데, 유기계의 발포제에는 디니트로소펜타 메틸렌 테트라아미드(Dinitrosopent methylenetetramide, DPT), 중합개시제로 쓰이는 아조디카본아미드(Azodicarbon amide, ADCA) 등이 있다. 그 대부분이 아조(Azo) 화합물($-C-N=N-C-$), 디아조(Diazo) 화합물(CN_2), 니트로소(Nitroso) 화합물($C-N=O$), 히드라진(Hydrazine) 화합물($-NHNH_2$) 등이 있는데, 본 연구에서는 ADCA(7 μ m), ADCA(14 μ m) DPT외에 TSH, TSS, 5-PT, OBSH등 7종의 발포제를 사용하였다(<표 2-3> 참조). 이들 각각의 화학

구조식 및 문헌에서 널리 인용되는 영문약어는 다음과 같으며, 이들 물질은 (주)○○○에 의하면 순도는 대략 97% 이상이다.

○ Azodicarbonamide, ADCA : $H_2NCO-N=N-CONH_2$

○ Dinitrosopentamethylene-
tetramide, DPT

$$\begin{array}{c} H_2C-N-CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ ON-N \quad CH_2 \quad N-NO \\ | \quad | \quad | \\ H_2C-N-CH_2 \end{array}$$

○ p-Toluenesulphonyl-
hydrazide, TSH

$$H_3C-\text{C}_6\text{H}_4-SO_2-NH-NH_2$$

○ 4,4' - Oxybisbenzene-
Sulphonyl hydrazide, OBSH

$$H_2N-NH-SO_2-C_6H_4-O-C_6H_4-SO_2-NH-NH_2$$

○ p-Toluenesulphonyl-
semicarbazide, TSS

$$CH_3-\text{C}_6\text{H}_4-SSO_2-NH-NH-CO-NH_2$$

○ 5-Phenyltetrazol, 5-PT : $\text{C}_6\text{H}_5-CN_4$

나. 장치와 조작

발포제의 발열량, 발열개시온도 등을 등온조건하에서 측정할 때, 시차주사열량계(DSC), 가압시차주사열량계(PDSC) 등을 이용하였고, 압력, 시료량, 분위기기체(N₂,

He, Air), 승온속도 등을 변화시켜 가면서 실험하였다. ARC, DSC, PDSC등 연구 장비에 대한 자세한 이론 및 조작법은 '96, '97에 우리 연구원에서 발행한 연구보고서⁶⁾를 참고하면 된다. 그리고 발포제의 분해열, 분해개시온도, 분해최고압력, 분해가 진행될 때 최고속도 및 이에 이르는 시간(tmr)등은 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 측정하였다. 또한 상압하에서 분해개시, 분해량 및 분해속도는 열중량 분석(TGA)으로 실험하였다.

DSC 및 PDSS를 이용한 발포제의 분해열 측정에서 분위기기체는 질소, 공기를 사용하였고, 가압하에서 실험시는 압력을 0, 100, 200psi하에서 실험하였다. 실험 시작전에는 사용될 가스로 셀(cell)을 10여분간 파지하였고, 이번 실험에 사용될 시료 모두가 고체분말이므로 개방용기(cell, Al제, Hermetic)를 사용하였다. 대기압일때도 시료의 승화작용 등을 억제하기 위해 약하게(분당 약 60~70ml) 가스를 흘려 보내어 양압상태를 유지시켰다. 승온속도는 5℃, 10℃, 20℃ 변형시켜 실험하였다.

그리고, 가속속도열량계(ARC) 실험에서 사용한 시료량은 보통 1.0~1.5g사이 있으며 사용온도는 50(혹은 70℃)에서 열분해 실험을 수행하였다. ARC의 장치, 실험순서, 데이터처리 및 그 이론적 배경 등 상세한 것은 우리 연구원에서 '96, '97년도에 발간한 보고서⁶⁾를 참고하면 도움이 된다. 초기온도(T_0)는 시료에 따라 50, 70℃로 다르고 최종온도(T_f)는 425℃로 하였다. ARC조건중 slope sensitivity는 0.01℃/min 또는 0.02℃/min으로 하였다. 시료순도는 97%이상이고 ADCA의 경우 입자크기 7 μ m, 14 μ m 2종류를 실험하였다. 또한 실험결과 분석시 필요한 비열(heat capacity)은 DSC를 이용하였고, 비열측정시 온도범위는 ARC 실험결과 나온 발열 온도 범위내에서 측정, 평균값을 사용하였다. 대기압하에서 열중량분석시 시료는 10~20mg정도, 승온속도 0.625, 1.25, 2.5, 5.0℃/min으로 바꾸어 가며 실험하였다.

분해가스의 확인은 본 연구실이 소유하고 있는 TG용 Mass가 이상이 있어 확인하지 못하였고 일본 S.Morisaki⁷⁾ 데이터를 인용하였다.

4. 실험과 결과

가. ARC에 의한 위험성 평가

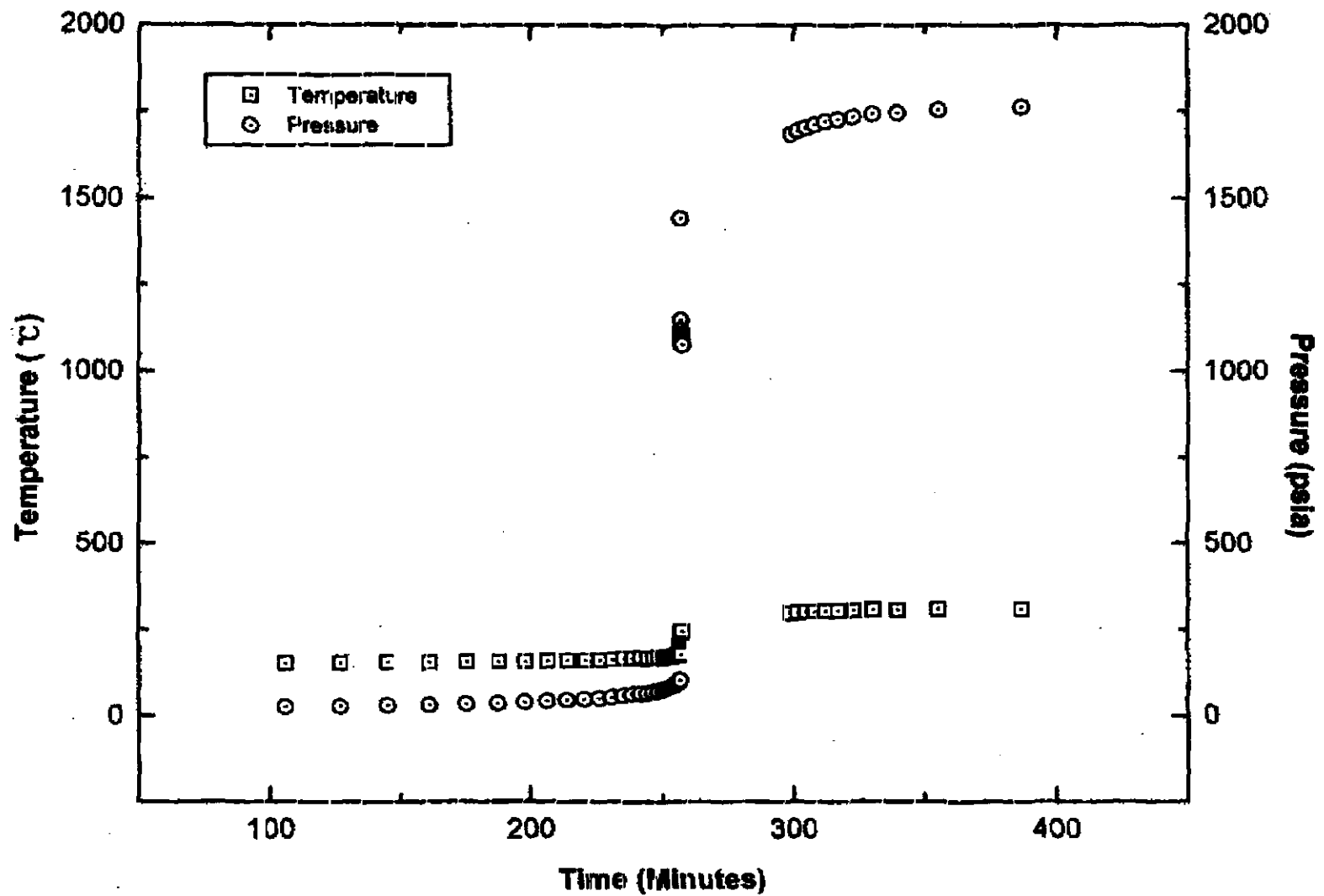
(1) ADCA(7 μ m)

ADCA는 황색의 분말로서 (주)○○에서 시험 의뢰받은 것으로 입자의 크기는 6.5~7.2 μ m(7 μ m), 16~18 μ m(14 μ m) 두 종류를 실험에 사용하였다. 7 μ m, 14 μ m는 일반적으로 (주)○○에서 쓰이는 입도이다.

(1-가) ADCA(7 μ m)

[그림3-1]은 입자크기 7 μ m의 ADCA를 시료무게 1.08g, 온도는 50℃부터 425℃까지 slope sensitivity 0.02℃/min으로 반응시켜 얻어진 결과중 시간에 대한 압력 관계 그림이다. [그림 3-1]에서 보면 150℃ 부근에서 발열이 시작(T_0)되어 220℃ 부근에서 반응속도가 최대(T_{max})에 도달되었으며, 단열조건하에서 분해열에 의해 도달될 수 있는 최종온도는 244.9℃였다(부록 I-1-가 참조). 반응속도가 최대일 때 자기발열속도는 703.50℃/min으로 최대였으며, 이때 압력은 1,149.0psi였고, 압력상승온도는 3,351.2psi/min이었다. 발열개시부터 최대반응속도에 이르기까지 걸린시간(tmr)은 190.75분(3시간 11분)이고, 단열조건하에서 ADCA 분해발열에 의해 상승된 온도(δT_{ab})sys는 93.55℃였다. 시료의비열(Cs), 시료의 무게(Ms) Bomb(Hastelloy-C)무게, Bomb 비열의 각각의 차이를 보정해 주는 열보정계수(Ψ)는 아래와 같다.

- 시료의 무게 (Ms) : 1.08g ;측정에 사용한 시료무게



[그림 3-1] slope sensi. 0.02°C/min 일 때 ADCA(7μm)의 T.P vs t 곡선

- 시료비열(C_s) : 7.6283 cal/g · °C ; DSC를 이용해 구함
- Bomb 무게(M_b) : 19.49g ; 사용한 용기(Hast - C)의 무게
- Bomb 비열(C_b) : 0.1cal/g · °C ; ARC 구입사(CSI)에서 제공.

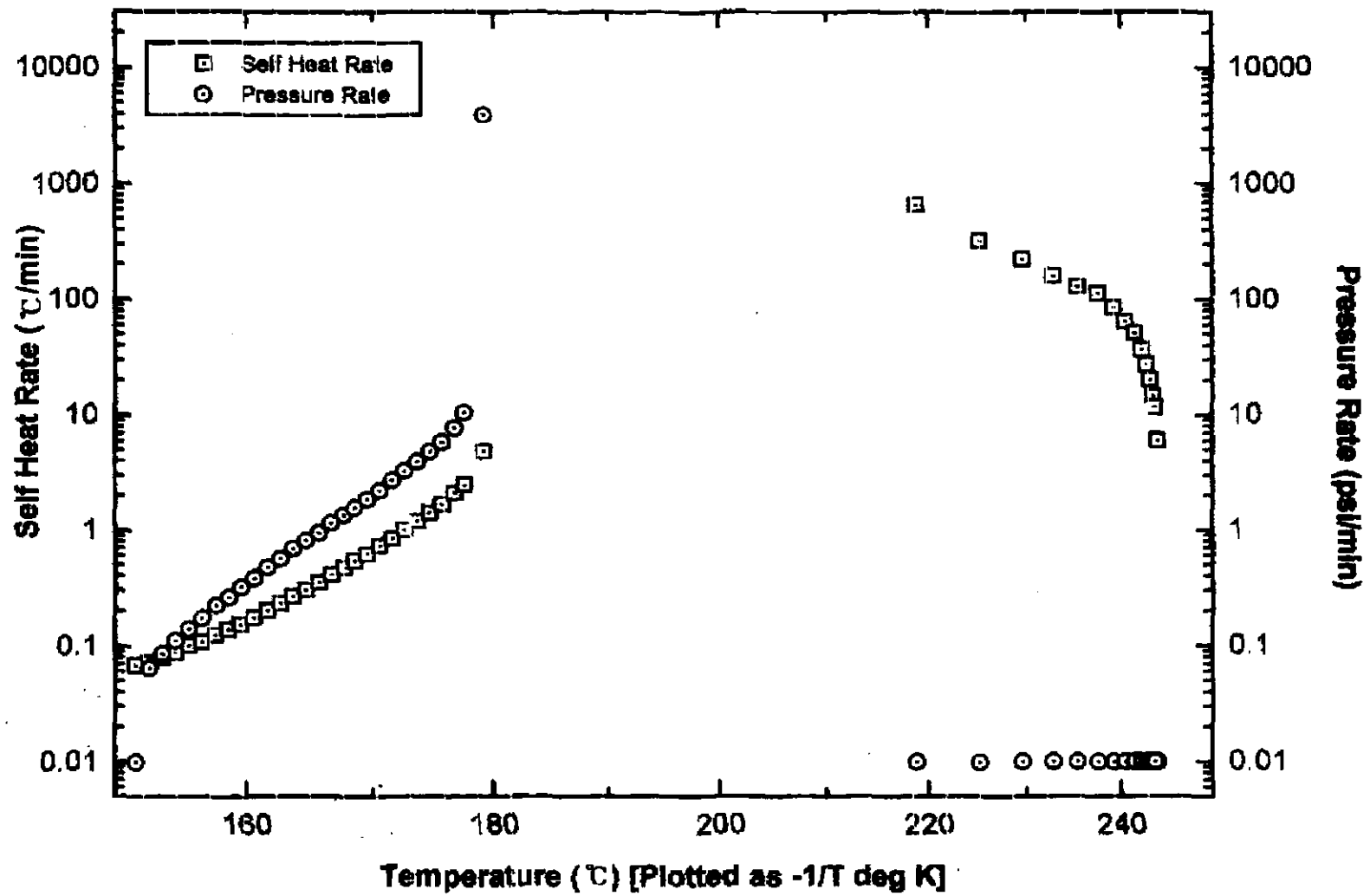
$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{19.49 \times 0.1}{1.08 \times 7.6283} = 1.24$$

(1-나) ADCA(7 μ m)

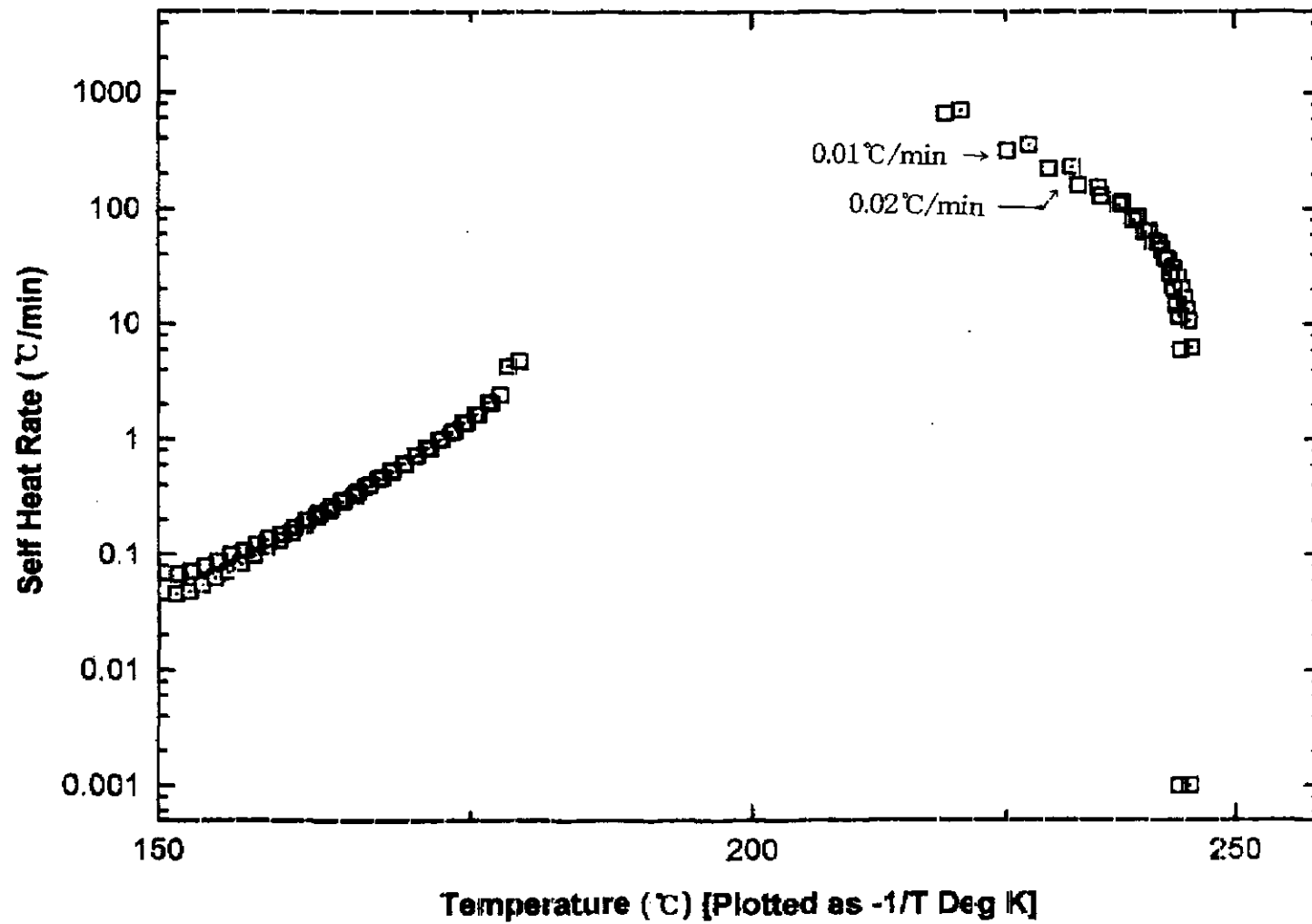
[그림3-2]는 입자크기 7 μ m의 ADCA를 모든조건은 위의 가)와 같고 반응조건에서 slope sensitivity만을 0.01°C/min으로 바꾸었을 때의 시간변화에 따른 자기발열속도와 압력상승속도와의 관계를 나타낸 그림이다. 이 실험은 ARC의 가열(heat), 기다림(wait), 탐색(serch) 과정중 가열과정의 가열속도를 0.02°C/min에서 0.01°C/min으로 줄인 효과를 보기 위해서였다.

이와 같은 조건으로 반응시키었을 때, 151.55°C에서 발열이 시작되었고 243.71°C에서 종료되었다. 발열에 의해 상승된 온도 즉, 단열온도 상승(δT_{ab})_{sys}은 92.16°C이었으며 열보정하면 실제로는 115.2°C였다. (1-가)의 slope sensitivity 0.02°C/min일 때의 116.0°C로 비슷하였다. 또한 열보정한 최종단열온도(T_{ab})는 0.01°C/min 일 때의 266.75°C 보다 0.02°C/min일 때 492.12°C로 훨씬 높다. 또한 발열이 시작된 151.55°C부터 단열최종온도 243.71°C 사이에서 발열이 최대가 되는 온도는 218.82°C이었으며, 최대자기발열속도는 660.17°C/min이었고, 이때 압력은 1,436.50 psi, 압력상승속도는 3,959.40psi/min이었다. 이 데이터 또한 slope sensitivity 0.02°C/min일 때, 최대자기발열속도 703.5°C/min, 최대반응속도에서의 압력 1,149.0psi, 압력상승속도 3,351.2psi/min도 대부분 0.01°C/min일 때와 비슷하다 [그림3-3].

발열개시(T_0)부터 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})_{sys}은 slope sensitivity 0.02°C/min일 때 3시간 11분, 0.01°C/min일 때 1시간 59분으로 0.01°C/min일때가



[그림 3-2] slope sensi. 0.01°C/min 일 때, ADCA(7 μ m)의 시간에 대한 자기발열속도와 압력상승속도의 변화곡선



[그림 3-3] slope sensitivity 차이(0.01, 0.02°C/min)에 의한 ADCA(7 μ m)의 온도에 대한 자기발열속도 곡선

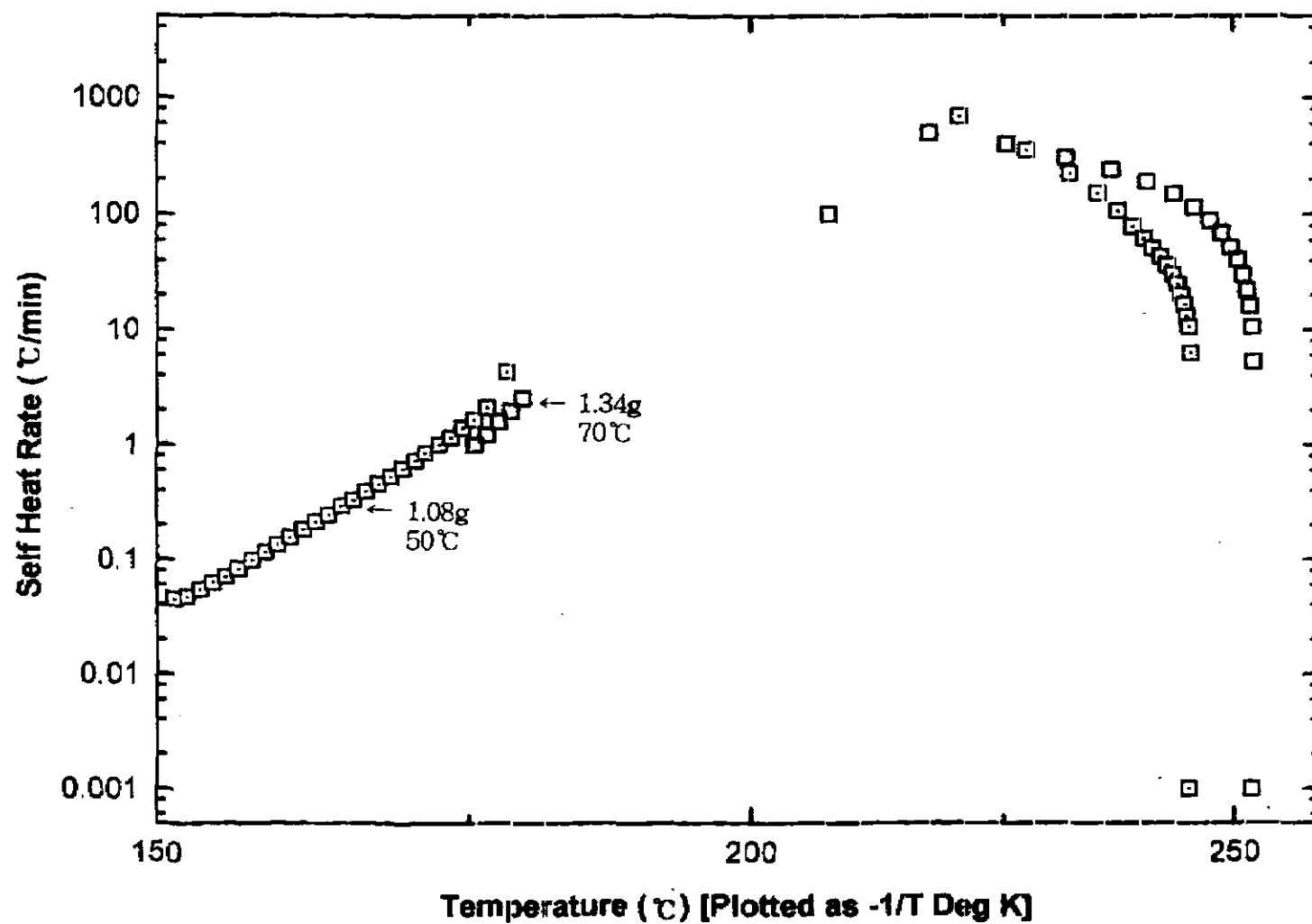
0.02℃/min일 때 보다 1시간 12분 더 빠르게 최대반응속도, 즉 최대분해열 방출속도에 이르게 된다. 열보정계수(ϕ)로 보정한 값도 0.01℃/min일 때 1시간 35분, 0.02℃/min일 때 2시간 34분으로 0.01℃/min일 때 59분 더 빠르게 최대반응속도(tmr)에 이른다.

또한 단열조건하에서 분해열에 의한 온도상승(δT_{ab})_{sys}은 0.02℃/min일 때 93.55℃, 0.01℃/min일 때 92.16이고, 열 보정계수(ϕ)로 보정하면 각각 116.0℃, 115.2℃로 비슷하게 나타났다.

(1-다) ADCA(7 μ m)

[그림3-4]는 1.34g의 ADCA(7 μ m)를 20.74g의 Bomb(Hast-C)에 넣고, 반응시작온도 70℃, 종료온도 425℃로 하여 반응시켰을 때 얻은 데이터 중 온도에 대한 자기 발열속도곡선이다. 이 실험에 사용된 시료의 비열은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 구했을 때, 온도 175℃~260℃(이 온도 구간은 이 시료의 ARC 실험데이터에서 얻어진 발열구간임)사이에서 평균 7.6283cal/g·℃이었으며, Bomb(Hast - C, 1/4inch)의 비열은 0.10cal/g·℃였으며, 반응조건중 slope sensitivity는 0.02℃/min이었다. 이로부터 구한 열보정계수(ϕ)값은 1.20이었다.

실험결과, 175.46℃에서 발열이 시작(T_0)되었고, 217.39℃에서 반응속도가 최대에 이르렀으며 252.09℃에서 발열이 종료되었다. 217.39℃에서 최대자기발열속도 497.50℃/min, 최대압력 1,341.3psi, 최대압력상승속도 4,592.14 psi/min을 나타내었고, 발열이 시작(T_0)되어 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)은 3분42초로서 비교적 빠른 시간내에 열발생속도가 최대에 이르렀다. 또한 단열조건하에서 발열이 시작(T_0)되어 발열이 종료될 때까지 온도가 76.63℃(δT_{ab})_{sys} 상승되었으며, 열보정계수(ϕ)로 보정하면 단열온도상승(δT_{ab})은 91.96℃, 최종단열온도(T_{ab})는



[그림 3-4] 무게 및 반응개시온도는 다르고 slope sensitivity(0.02°C/min)는 같을 때
ADCA(7 μ m)의 온도에 대한 자기발열속도 곡선)

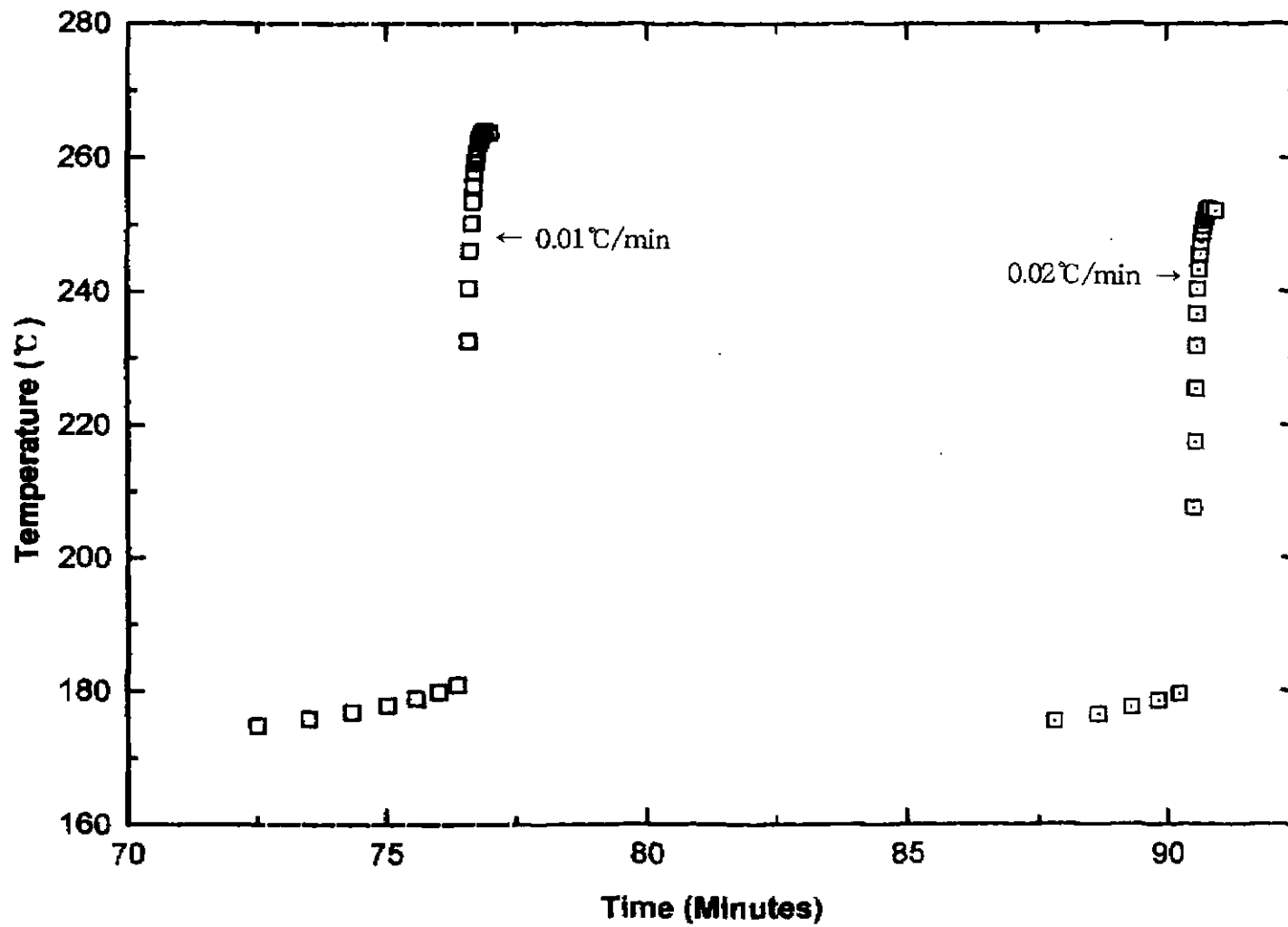
267.42℃이며, 최대 반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)도 3분 08초로서 시간이 단축되었다. 앞의 (1-가)의 실험결과와 비교해 보면, 시료량이 1.08g에서 1.34g으로 증가되었 때, 발열개시온도가 150℃에서 175℃로 약 25℃ 높아졌고, 단열도달온도는 약 10℃ 높아졌으며 약 15℃정도 단열하에서 온도상승이 커졌다. 그러나, 단열최고도달온도, 압력과 최대자기발열속도 등은 비슷하게 나타났다.

(1-라) ADCA(7 μ m)

입자크기 7 μ m의 ADCA 1.34g을 20.67g의 Bomb(Hast - C 1/4inch)에 넣고, 시작 온도 70℃, 종료온도 425℃ 그리고 slope sensitivity 0.01℃/min의 실험조건으로 하여 ARC를 이용해 반응시켰다. 또한 시차주사주사열량계(DSC)를 이용하여 구한 시료의 비열(heat capacity)은 온도 175~265℃사이에서 평균 7.6283 cal/g·℃이었으며 Bomb의 비열은 문헌⁸⁾에서 0.1cal/g·℃였다. 이와같은 조건으로부터 구한 열보정계수값은 1.20이었다.

실험결과, 174.89℃에서 발열이 시작되어 240.55℃에서 자기발열속도가 399.50℃/min로 최대를 나타냈으며, 263.70℃에서 발열이 종료되었다. 최대반응속도를 나타낸 240.55℃에서 압력은 1,594.00psi, 압력상승속도는 7,655.0 psi/min 이었다. 발열이 시작되어 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)sys은 4분 5초였으며, 발열 조건하에서 ADCA의 열분해시 방출된 열에 의해 상승된 단열온도상승(δ Tab)sys은 88.81℃였다. 열보정계수값(1.20)으로 보정된 최종단열온도(Tab)는 281.46℃였으며, 발열개시(T₀)부터 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)은 3분25초이었다.

(1-다)의 실험결과와 비교해 보면, 즉 실험조건에서 시료무게(1.34g)와 반응시작 온도(70℃)는 같고 slope sensitivity만 각각 0.02, 0.01℃/min으로 다를 때, 대부분의 실험결과는 거의 비슷하나 반응을 시작해서 발열이 시작되기까지 걸리는 시간



[그림 3-5] 무게(1.34g), 반응시작온도(70℃)는 같고 slope sensitivity는 0.02, 0.01 °C/min로 서로 다를 때, ADCA(7 μ m)의 시간에 대한 온도(t vs T)곡선

은 68분, 73분으로 주어진 조건과 비례하였다[그림 3-5]. 또한 slope sensitivity가 같고($0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 무게(1.08, 1.34g) 및 초기온도(반응시작온도, $50, 70^{\circ}\text{C}$)는 다를 때는 대부분의 실험결과값은 시료량이 보다 많고, 보다 높은 온도에서 반응을 시작할 때, 보다 크고 높았다. [그림 3-6]은 앞의 조건하에서의 자기발열속도와 온도와 관계 곡선으로, 시료의 무게가 1.08g일 때 보다 1.34g일 때, 그리고 반응을 시작하는 온도가 50°C 일 때 보다 70°C 일 때, 같은 slope sensitivity $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 자기발열이 시작되는 온도(151.55°C , 174.89°C), 최고발열속도에서의 온도(218.82 , 240.55°C) 및 단열도달온도(243.71 , 263.70°C)등이 보다 온도가 높게 나타났다.

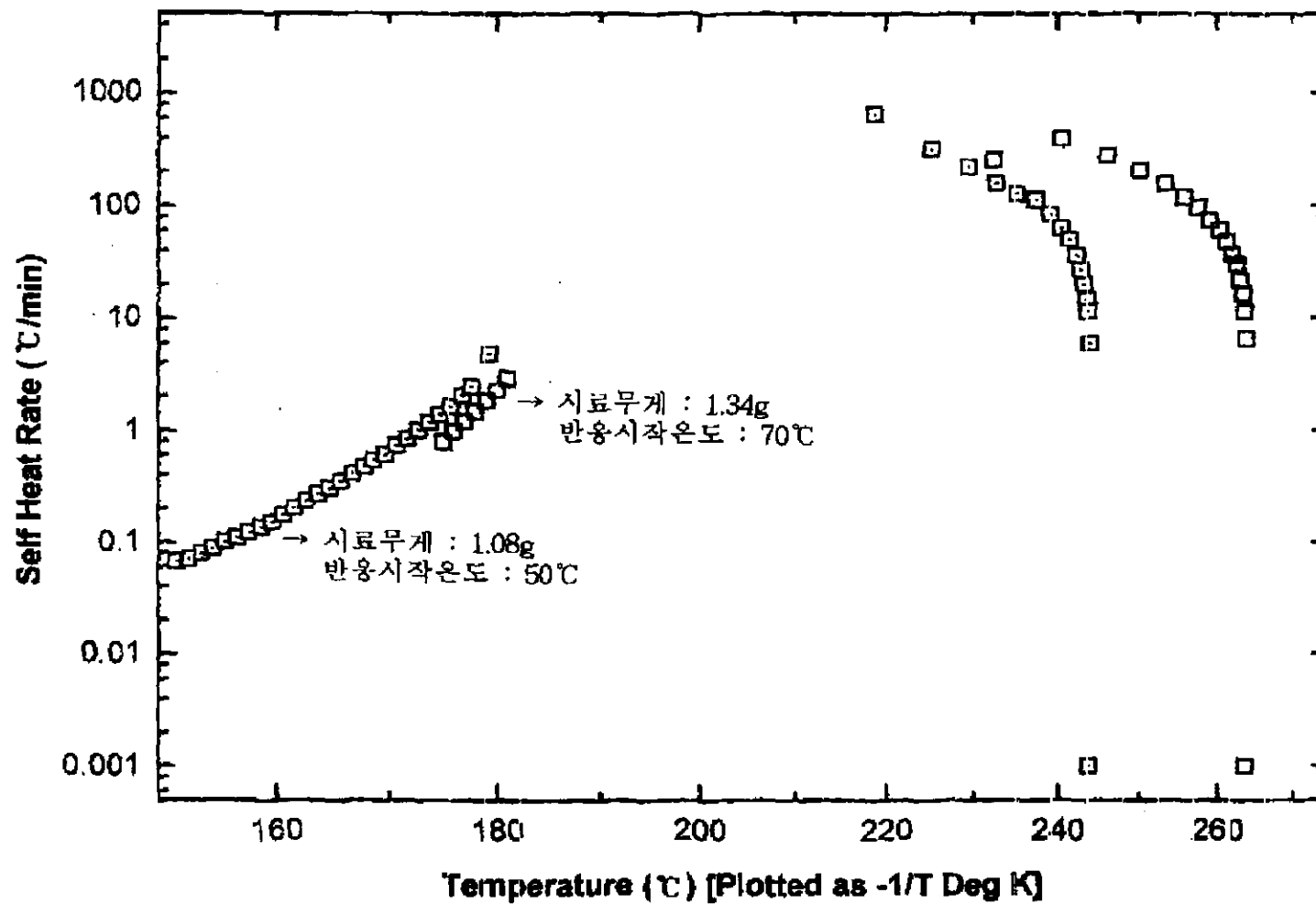
(2) ADCA($14\mu\text{m}$)

(2-가) ADCA($14\mu\text{m}$)

입자크기가 $14\mu\text{m}$ 인 ADCA 1.08g을 20.46g의 Bomb(Hast-C)에 넣고, 반응시작온도 50°C , 반응종료온도 425°C 그리고 slope sensitivity $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (이 조건은 (1-가)의 조건과 같고 입자크기만 다르다.)으로하여 ARC를 이용하며 반응시켰다. 이때, 시료($14\mu\text{m}$, ADCA)의 비열은 시차주사열량계(DSC)로 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 사이에서 측정하여, 이온도 구간의 평균값을 취했을 때, 시료의 비열은 $2.1045 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 이었고 Bomb(Hast-C)의 비열은 $0.1 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 이므로 열보정계수(ϕ)값은 1.90이다.

실험결과, 분해열에 의한 자기발열이 시작되는 온도(발열개시 온도)는 101.13°C 이었고, 이때 ADCA($14\mu\text{m}$)의 자기발열속도는 $0.039^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 압력은 22.6 psi였다.

186.57°C 에서 최대반응속도를 나타냈으며, 이때의 자기발열속도는 $237.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 최대였다. 최대반응속도를 나타내는 온도에서 압력도 최대로 되어 953.60 psi로, 발열개시부터 최대반응속도를 나타내는 온도까지의 구간에서 순 압력의 증가는 931.0 psi(ΔP)였다. 최대반응속도에서의 압력상승속도는 $4,984.0 \text{ psi}/\text{min}$ 이고



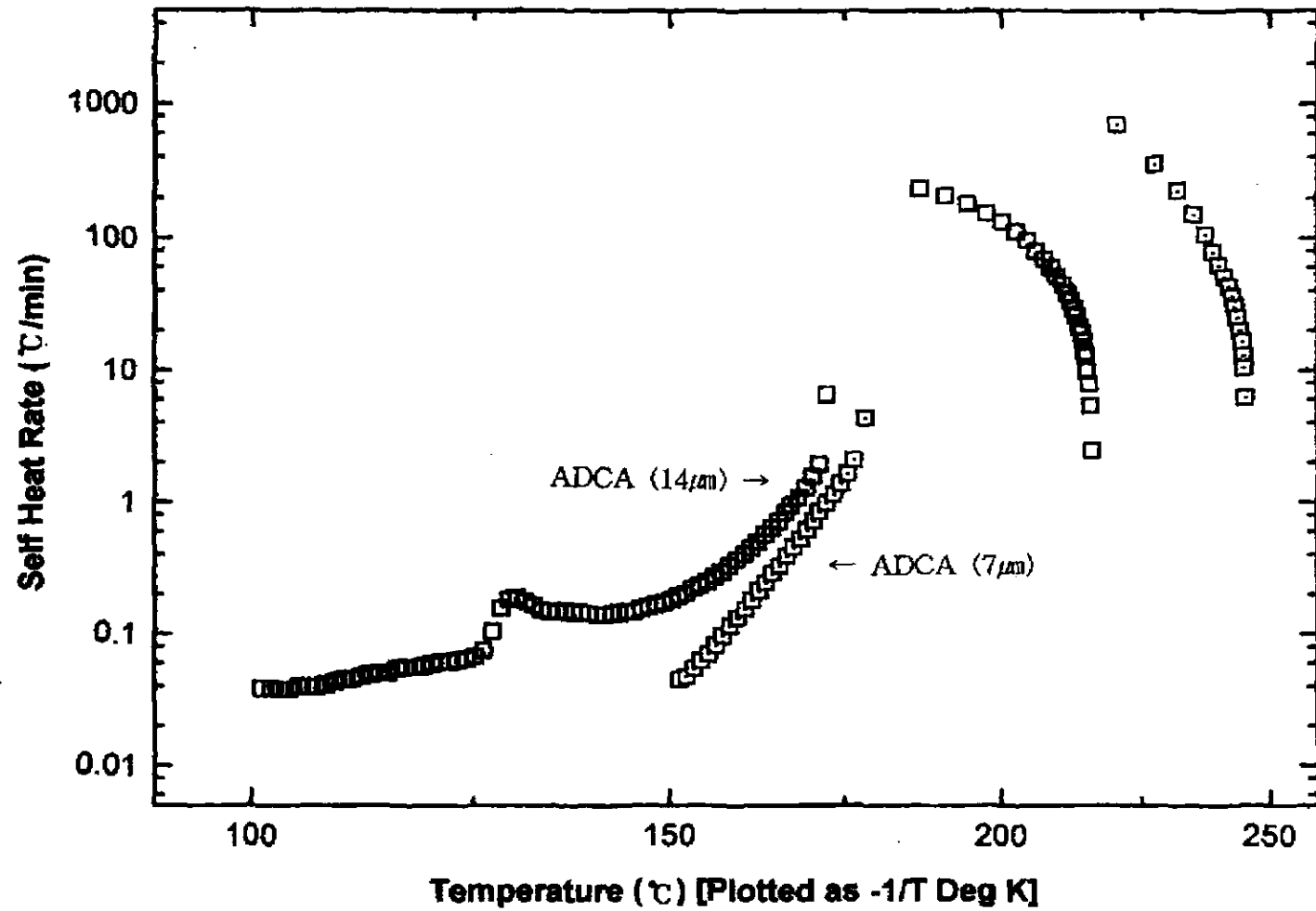
[그림 3-6] slope sensitivity는 0.01°C/min로 같고, 시료무게(1.08, 1.34g)와 반응시작온도(50, 70°C)는 다른 조건에서 실험하였을 때, ADCA(7 μ m)의 온도에 대한 자기발열속도 곡선

215.59℃에서 자기발열이 종료되었다. 그러므로, 발열이 시작되어서 종료되었을 때까지 자기발열에 의해 상승된 온도($\delta \cdot T_{ab}$)_{sys}는 114.4℃였으며, 발열개시부터 최대반응속도에 도달하기 까지 걸린시간(t_{mr})은 11시간 43분이었다. 즉, 101.13℃에서 발열이 시작되어 11시간 43분 동안 발열이 지속되었으며, 114.4℃의 온도를 상승시키고, 931.0 psi의 순압력증가를 나타냈다.

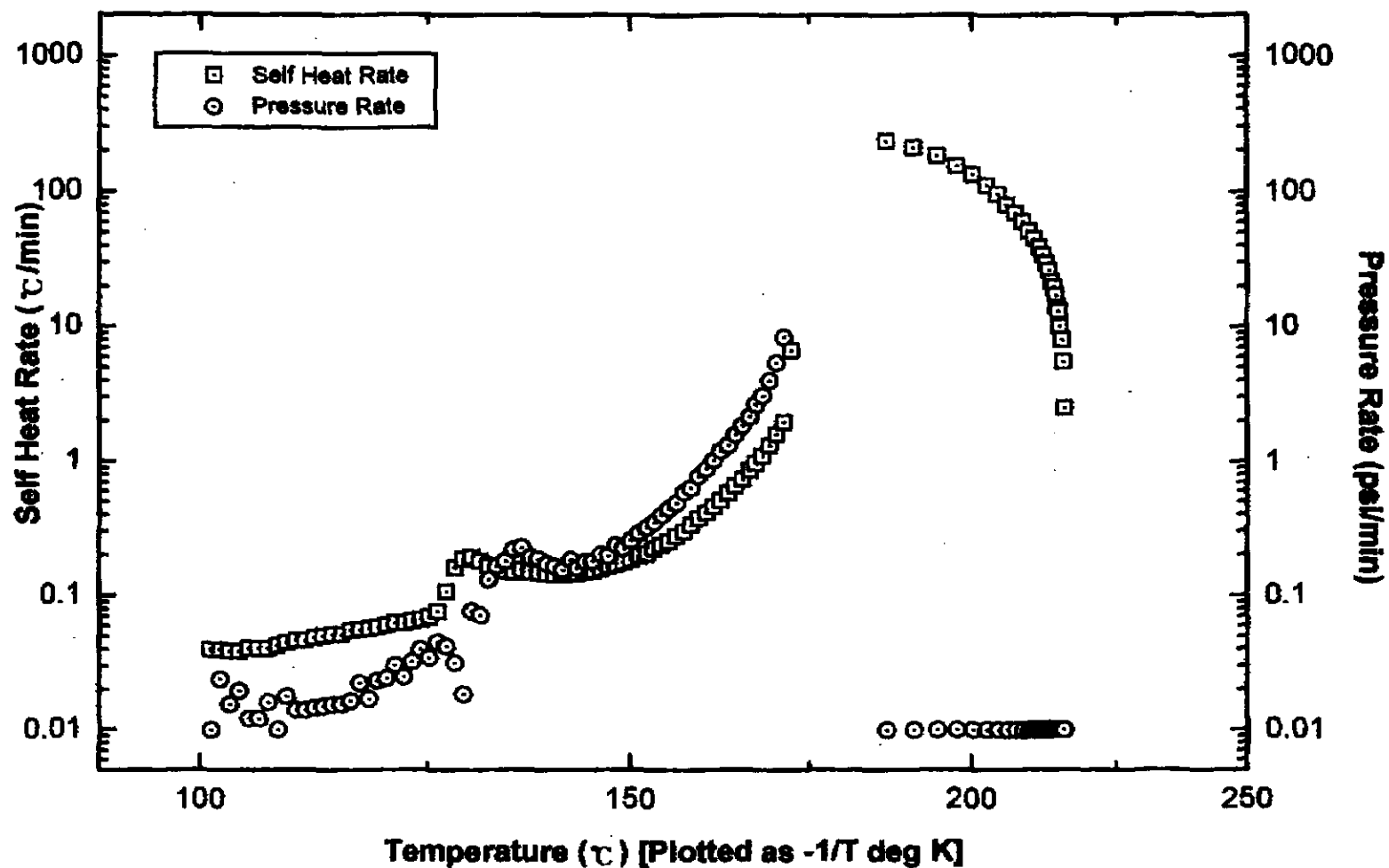
위의 실험결과를 열보정계수($\phi=1.90$)로 보정하면, 단열온도상승($\delta \cdot T_{ab}$)은 114.4℃에서 217.36℃, 최종단열온도(T_{ab})는 실험값 215.59℃에서 319.48℃로 실험에 얻어진 값보다 증가하였다. 최대반응속도에 이르기까지 걸리는 시간(t_{mr})도 실험에서 얻어진 측정값 702.4분(11시간43분)에서 열보정(ϕ)하면 369.94분(6시간 10분)으로 4시간 33분 단축되었다. [그림 3-7]은 입자크기(입도)만 다를뿐 모든 조건은 같은 온도(T)와 자기발열속도(SHR)와의 관계를 나타낸 그림으로 입자크기(7 μ m, 14 μ m)와의 관계를 비교하였다.

[그림 3-7]로부터 알수 있는 것은 입자의 크기가 7 μ m일때와 14 μ m일 때 온도에 따라 자기발열곡선의 모양은 비슷하다. 단지 입자의 크기가 작을수록, 즉 분말이 더 미세할 때, 더 높은 온도에서 발열이 개시되고 또한 종료되었다. 최대자기발열속도도(14 μ m:237.33℃, 7 μ m:703.5℃)입도가 작을수록 큰 속도를 나타낸다. 이밖에도 발열개시온도 단열도달온도 등도 입도가 클수록 온도는 낮아진다. 또한 단열최고도달온도, 압력 모두 입도가 7 μ m일 때 14 μ m일 때 보다 더 온도가 낮아진다.

[그림 3-8]은 위와 같은 조건으로 반응시키었을때의 온도에 대한 자기발열속도(self heat rate, SHR)와 압력상승속도를 나타낸 그림이다. [그림 3-8]을 보면 14 μ m ADCA 일때도 압력상승속도는 자기발열속도와 비례하다고 볼 수 있다. 또한 14 μ m ADCA은 약 105℃ 부근에서 약간의 발열이 있었음을 볼 수 있는데, 이는 14 μ m ADCA에 14 μ m이상의 입도를 갖는 또다른 ADCA가 있었지않나 생각된다.



[그림 3-7] ADCA의 입도차이(7 μ m, 14 μ m)영향을 나타낸 온도(T)에 대한 자기발열속도 곡선



[그림 3-8] 무게 1.08g, 반응시작온도 50°C, slope sensi. 0.02°C/min조건에서 14 μ m ADCA의 온도에 대한 자기발열속도와 압력상승속도 곡선

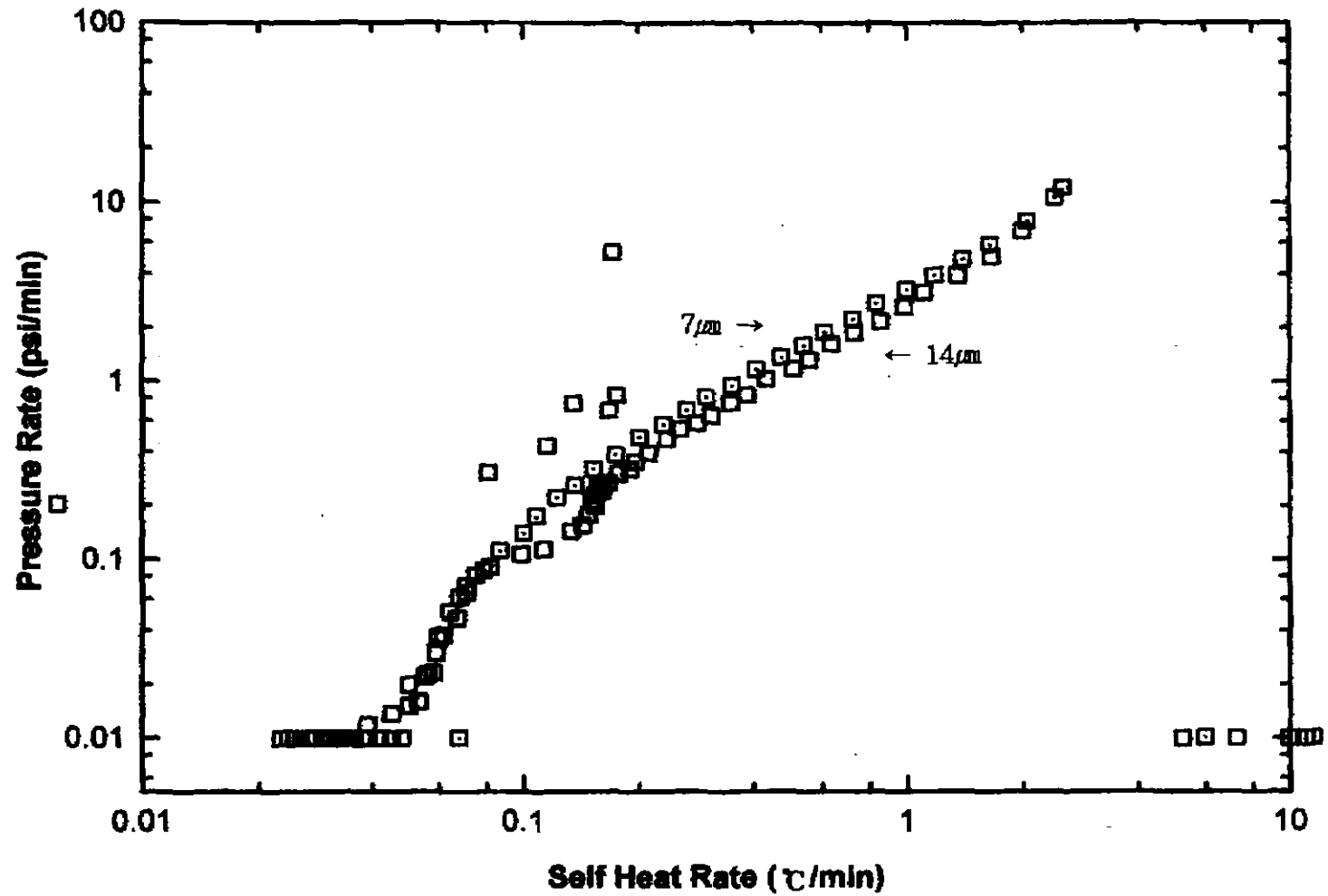
[그림 3-9]는 앞에서 기술한 (1-나), 즉 입도의 $7\mu\text{m}$ 의 ADCA를 1.08g 취하고 초기 온도 50°C 에서 slope sensitivity $0.01^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 반응시킨 결과와 조건은 모두 같고 ADCA의 입도만 $14\mu\text{m}$ 로 다르게 반응시킨 결과 중 압력상승속도와 자기발열속도와 관계의 관계를 나타낸 곡선이다. 이 [그림 3-9]를 보면, 자기발열 곡선과 압력상승 곡선과의 관계곡선은 입도의 차이, 즉 입도의 크기가 $7\mu\text{m}$ 일때나 $14\mu\text{m}$ 일때나 거의 일치한다.

(2-나) ADCA($14\mu\text{m}$)

입도 $14\mu\text{m}$ 의 ADCA 1.08g을 20.42g Bomb(Hast-C)에 넣고, 50°C 에서 반응을 시작시키어 425°C 에서 종료하였다. 이때 slope sensitivity는 $0.01^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 모든 조건이 (2-가)일때와 똑같고 slope sensitivity만 작게하여 slope sensitivity차이에 의해 결과가 어떻게 변하는가를 보고자 하였다.

시료의 비열은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 사이의 평균값 $2.1045 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ 를 취하였고, Bomb의 비열은 참고문헌⁶⁾으로부터 $0.1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$ 임을 알았다. 이로부터 열 보정계수(ϕ)값을 구했을 때 1.92였다.

실험결과를 보면, 101.27°C 에서 발열이 개시되었고, 이때의 자기발열속도는 $0.038^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었고, 압력은 20.8 psi를 나타내었다. 최대 자기발열속도는 193.54°C 에서 $320.16^\circ\text{C}/\text{min}$ 를 나타냈으며, 이때의 압력(최대반응속도에서의 압력)은 979.2 psi, 압력상승속도는 $12,514.0 \text{ psi}/\text{min}$ 이었다. 발열개시온도(T_0)인 101.27°C 부터 최대 자기발열속도를 나타내는 온도인 193.54°C 에 이르기까지 걸린시간은 18시간 10분이었고 최종단열온도는 219.36°C 로 나타났다. 열보정계수(ϕ)을 이용하여 보정하면, 단열온도상승(δT_{ad})은 실험측정값 117.98°C 에서 226.33°C 의 보정된 값을 나타냈으며, 최종단열온도도 실험측정값 219.36°C 에서 320.63°C 의 보정값을 나타냈다. 최대 반응속도에 이르기까지의 시간도 18시간 10분에서 9시간 28분으로 단축되었다.



[그림 3-9] 동일조건하에서 자기발열속도와 압력상승속도 곡선에 나타난 입도차이 곡선

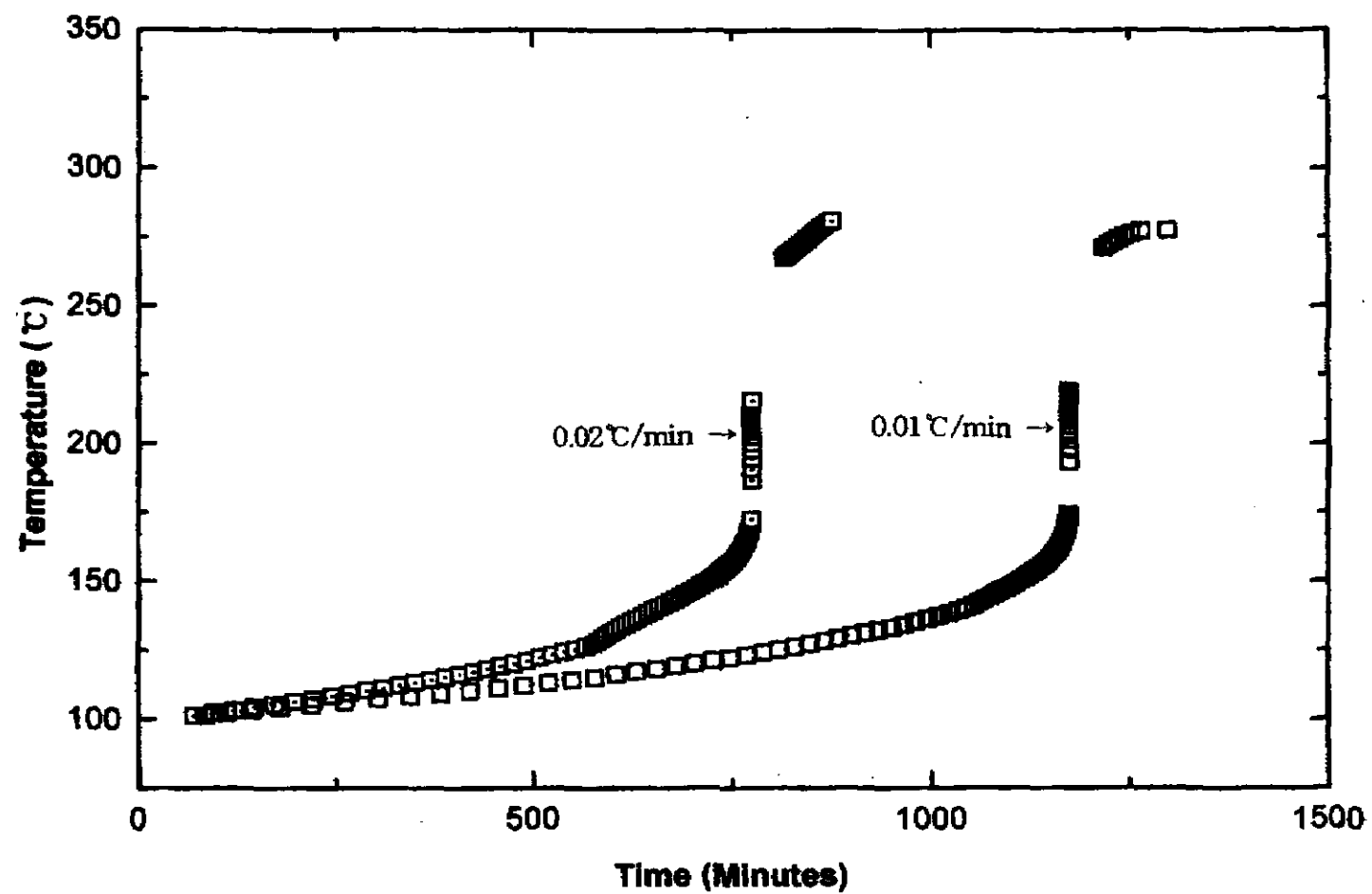
이 실험결과를 앞에서 기술한 (2-가)의 결과와 비교하면, (2-가)와 (2-나)는 모든 조건은 같고 단지 slope sensitivity만 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 와 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 서로 다르다 [그림 3-10]. 부록(I-1-나)에 나와있는 결과를 보면, 측정결과치 모두 비슷함을 보였다. 즉 발열개시, 종료 그리고 단열최고도달온도, 압력, 압력상승속도 모두 비슷하게 측정되었다. [그림 3-10]에서 볼수 있듯이 다른 것은 slope sensitivity가 클수록 반응은 더 빨리 일어난다는 것이다.

그러나, 앞에서 기술한 (1-나)와 (2-나)를 비교해 보면 즉, 모든 조건은 같고 단지 입도만 $7\mu\text{m}$, $14\mu\text{m}$ 로 다를 경우, 모든 측정결과는 $7\mu\text{m}$ 의 ADCA가 $14\mu\text{m}$ ADCA 측정결과값 보다 온도가 높거나 압력이 더 크거나 하다. 또한 [그림 3-11]에서 볼수 있듯이 $14\mu\text{m}$ ADCA일 때 보다 $7\mu\text{m}$ 일 때 빠른 시간내에 반응이 완료된다. [그림 3-10]과 [그림 3-11]을 비교해 보면, slope sensitivity가 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 증가하였을 때 반응시작에서 완료까지 걸리는 시간이 $7\mu\text{m}$ ADCA일 때 빠르게 진행되나, 이와 같은 효과는 입도가 $14\mu\text{m}$ ADCA에서 $7\mu\text{m}$ ADCA로 ADCA가 더 미세한 분말로 될 때 나타나는 것보다 훨씬 적다.

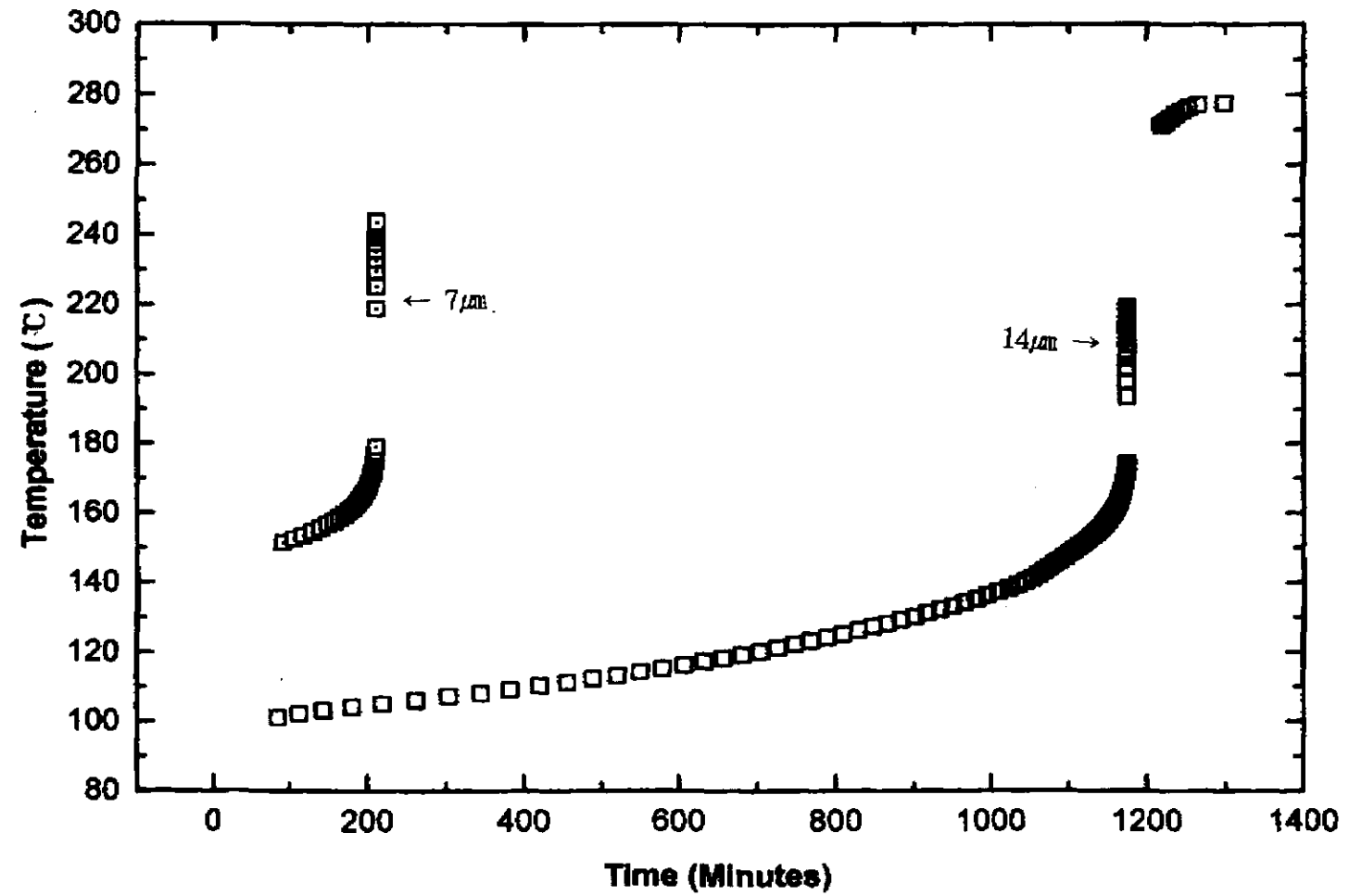
(2-다) ADCA($14\mu\text{m}$)

$14\mu\text{m}$ ADCA 1.34g을 20.69g의 Bomb(Hast-C)에 넣어 초기설정온도 70°C 로하여 ARC를 이용 반응을 시작하여 425°C 에서 종료 시켰다. 이때 반응조건중 slope sensitivity는 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다. 이때 사용한 입도 $14\mu\text{m}$ ADCA의 비열은 시차주사열량계(DSC)를 이용하며 $120\sim 230^{\circ}\text{C}$ (발열구간)온도 구간의 비열을 측정하며 평균값을 구하여 시료의 비열로 하였으며, Bomb의 비열은 참고문헌⁸⁾으로부터 취했다. 이와 같은 조건으로부터 열보정계수(Φ)값을 구하면 1.73 이었다.

실험결과를 보면, 121.54°C 에서 발열이 시작되었고, 이때의 자기발열속도는 $0.064^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었고, 압력은 24.6 psi였다. 185.86°C 에서 최대반응속도를 나타냈으며, 이



[그림 3-10] 모든조건은 같고 slope sensitivity만 다를 때, $14\mu\text{m}$ ADCA의 시간에 대한 온도 곡선



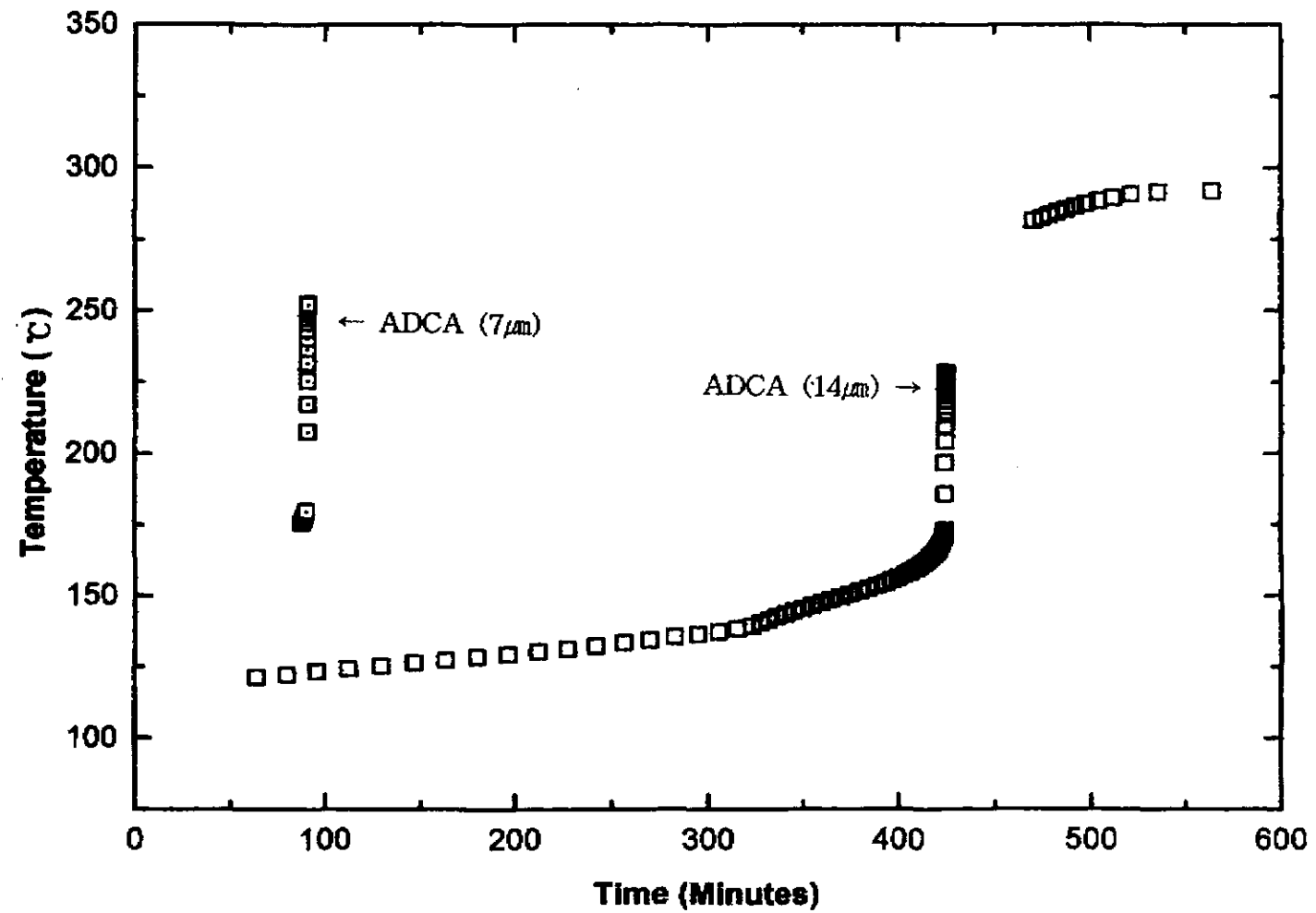
[그림 3-11] 모든조건은 같고 ADCA의 입도만 $7\mu\text{m}$, $14\mu\text{m}$ 로 다를 때, ADCA의 시간에 대한 온도 곡선

온도에서 자기발열속도는 625.5℃/min로 최대였으며, 이때의 압력, 즉 최대반응속도에서의 압력은 1,341.0psi였고, 압력상승속도는 4,726.15 psi/min이었다. 228.60℃에서 반응이 종료되었으며, 발열이 시작되면서부터 반응이 종료(최종단열온도)될 때까지 걸린 시간(tmr)은 6시간이었으며, 이때의 온도차이는 107.06℃(단열온도 상승)이었다.

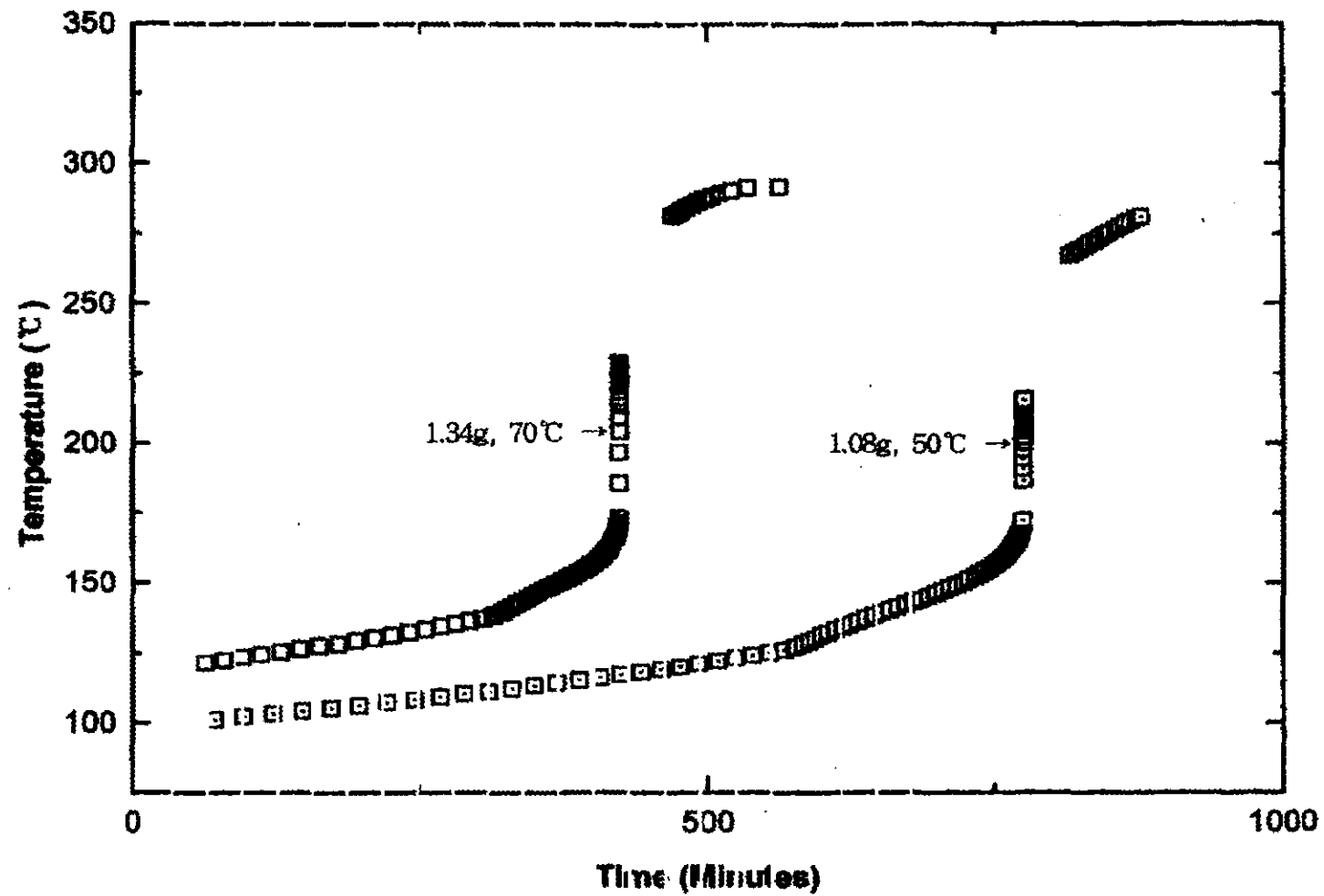
실험에 의해 얻어진 실험값을 열보정계수($\phi=1.73$)로 보정하면, 단열온도상승(δT_{ab})은 107.06℃에서 185.21℃로 되었고, 최종단열온도(T_{ab})는 228.60℃에서 306.75℃ 되었다. 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)은 6시간에서 3시간 29분으로 2시간 31분 단축되었다. 또한 위와 같은 조건하에서 실험한 결과를 다른조건(1-가~2-나)과 비교해 보면 다음과 같다. [그림 3-12]는 ADCA의 입도차이 효과를 보여주는 곡선으로서 시료의 무게(1.34g), 초기설정온도(반응시작온도 70℃), slope sensitivity(0.02℃/min)는 모두 같고 ADCA 입도만 7 μ m, 14 μ m로 다를때의 곡선이다.

입도차이만을 고려하면 7 μ m ADCA가 14 μ m ADCA보다 훨씬 빠른 시간에 반응(분해반응)이 완결되는데, 이때 반응시간도 아주 짧다. 즉, 위와 같은 조건하에서 7 μ m ADCA는 발열개시부터 최대반응속도에 도달하기 까지 걸린 시간(tmr)은 보정하여 3.08분, 14 μ m ADCA의 경우 3시간 29분으로 7 μ m ADCA일 때가 14 μ m ADCA보다 3시간 26분 빠르게 일어난다. 이와 같은 사실은 시료분말이 미세할수록 발열개시 온도는 높아지지만, 일단 발열이 시작되면 수분내에 반응이 완결되어, 위험성은 분말의 입자가 미세할수록 증가한다는 것을 보여준다.

[그림 3-13]는 다른조건, 즉 ADCA의 입도(14 μ m), slope sensitivity(0.02℃/min)는 같고 시료의 무게(1.08g, 1.34g)와 초기설정온도(50℃, 70℃)는 다를 때, 온도에 대한 시간곡선이다. [그림 3-13]을 보면 무게가 1.08g일 때 보다 1.34g일 때, 초기



[그림 3-12] 시료무게(1.34g), 초기설정온도(70°C), slope sensitivity(0.02°C/min)는 같고 ADCA 입도만 7μm, 14μm로 다를 때 시간에 대한 온도 곡선(입도효과)



[그림 3-13] ADCA의 입도($14\mu\text{m}$), slope sensitivity ($0.02^\circ\text{C}/\text{min}$)는 같고 시료무게(1.08g, 1.34g)와 초기설정온도(50°C , 70°C)는 다를 때 시간에 대한 온도 곡선

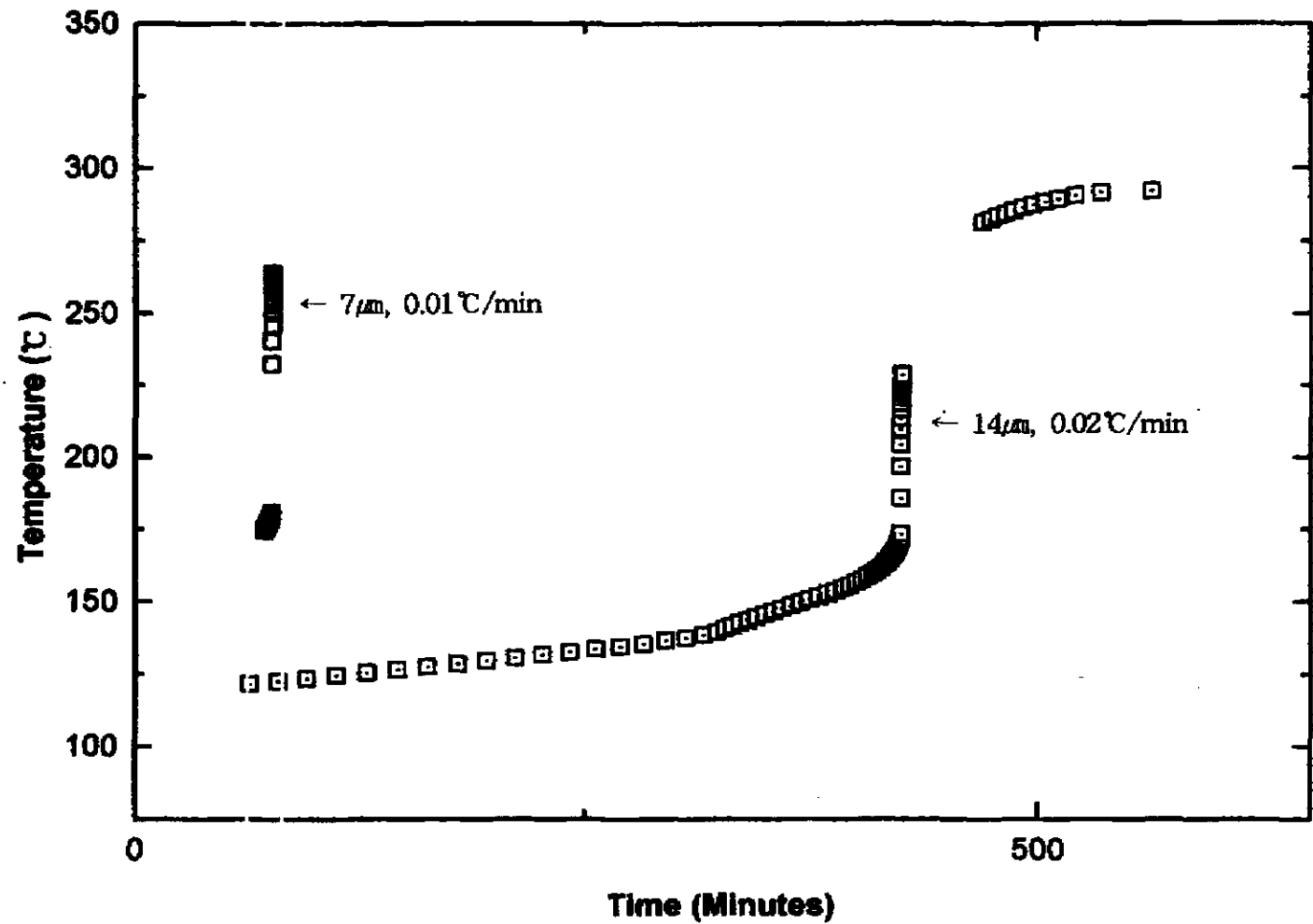
설정온도가 50℃ 보다 70℃일 때 반응이 더 빠른 시간에 일어나며, 발열개시온도는 더 높은 온도에서 시작되었다.

[그림 3-14]는 시료의 무게(1.34g)와 초기설정온도(70℃)는 서로 같고, slope sensitivity(0.01, 0.02℃/min)와 ADCA의 입도(7 μ m, 14 μ m)는 서로 다를 경우의 온도에 대한 시간곡선이다. 입도 14 μ m, slope sensitivity 0.02℃/min 일때보다, 입도나 7 μ m slope sensitivity 0.01 μ m/min일 때가 보다 빠른시간내에 반응이 시작되어 완결된다. 즉, 발열이 시작되어 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)은 입도의 크기가 작고 slope sensitivity가 낮을수록 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)은 짧다.

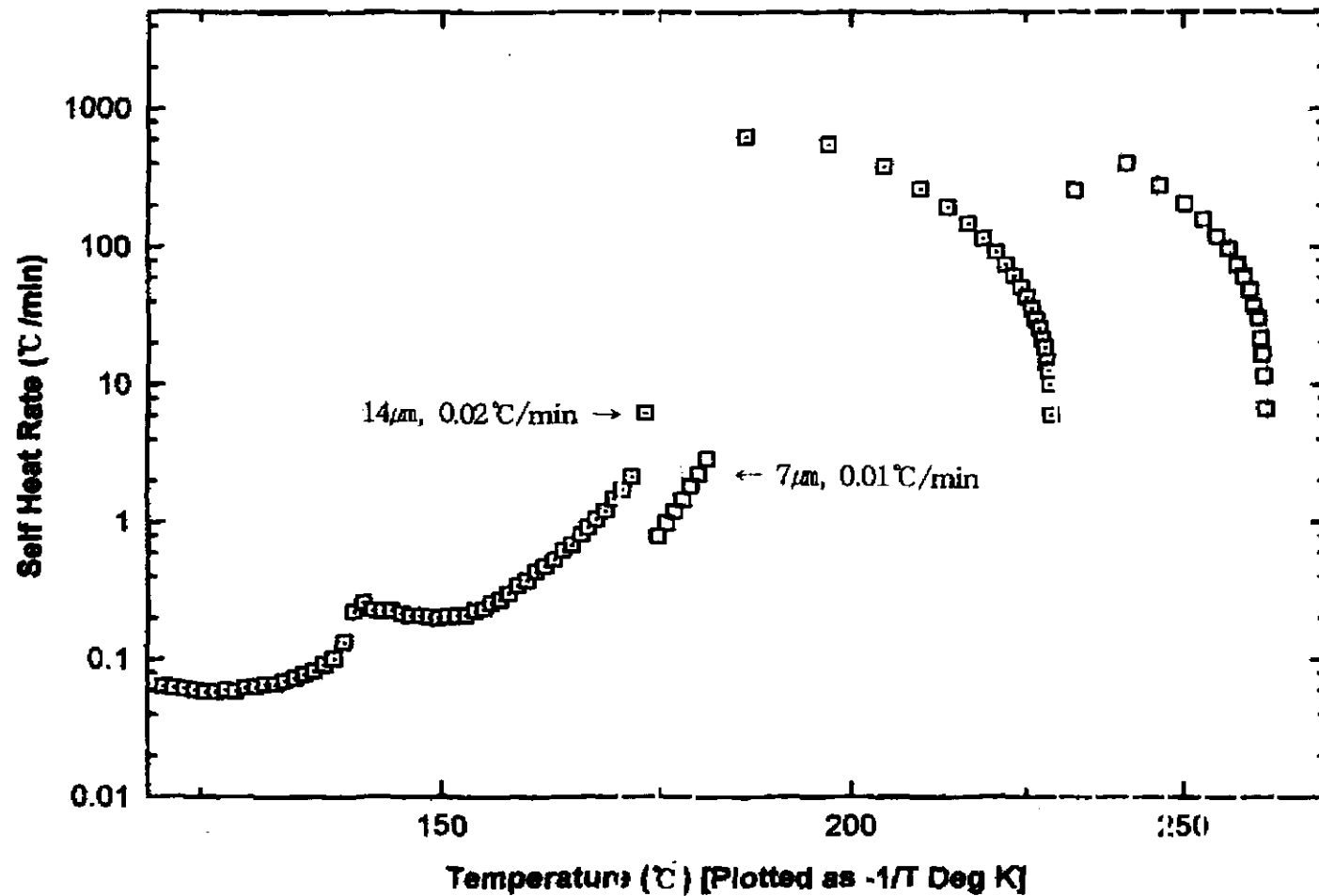
[그림 3-15]는 [그림 3-14]와 조건이 같은 온도에 대한 자기발열속도 곡선이다. 즉, 시료무게는 1.34g, 초기설정온도는 70℃로 [그림 3-14]와 서로 같고 ADCA의 입도는 7 μ m, 14 μ m 그리고 slope sensitivity는 0.01, 0.02℃/min으로 서로 다른 두 곡선을 비교해 놓은 그림이다. 앞에서 살펴보았듯이 입도차이 효과는 입도가 작을수록, 즉 14 μ m보다는 7 μ m일 때 더 낮은 온도 곡선을 나타내고, slope sensitivity는 0.01℃/min 보다는 0.02℃/min일 때, 더 낮은 온도에서 반응이 일어난다. 이와같은 실험결과를 전제로 할 때 [그림 3-15]에서 알 수 있는 것은 입도차이효과 보다 slope sensitivity차이에 의한 효과가 더 크게 나타난다는 것을 알수 있다.

(2-라) ADCA (14 μ m)

14 μ m ADCA 1.34g을 20.78g의 Bomb(Hast-C)에 넣고 초기설정 온도 70℃에서 slope sensitivity 0.01℃/min으로 하여 ARC를 이용하여 반응을 시작하였고 425℃에서 반응을 종료시켰다. 이때 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 135~235℃(발열구간) 온도구간에서 시료의 비열값 2,1045cal/g·℃ 값을 얻었다. 또한 Bomb(Hast-C)의 비열값은 참고문헌⁸⁾으로부터 얻었다. 이들 값으로부터 열보정계수



[그림 3-14] 시료무게(1.34g)와 초기설정온도(70 $^{\circ}\text{C}$)는 같고 slope sensitivity (0.01, 0.02 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$)와 입도(7, 14 μm)는 다른경우의 시간에 대한 온도 곡선



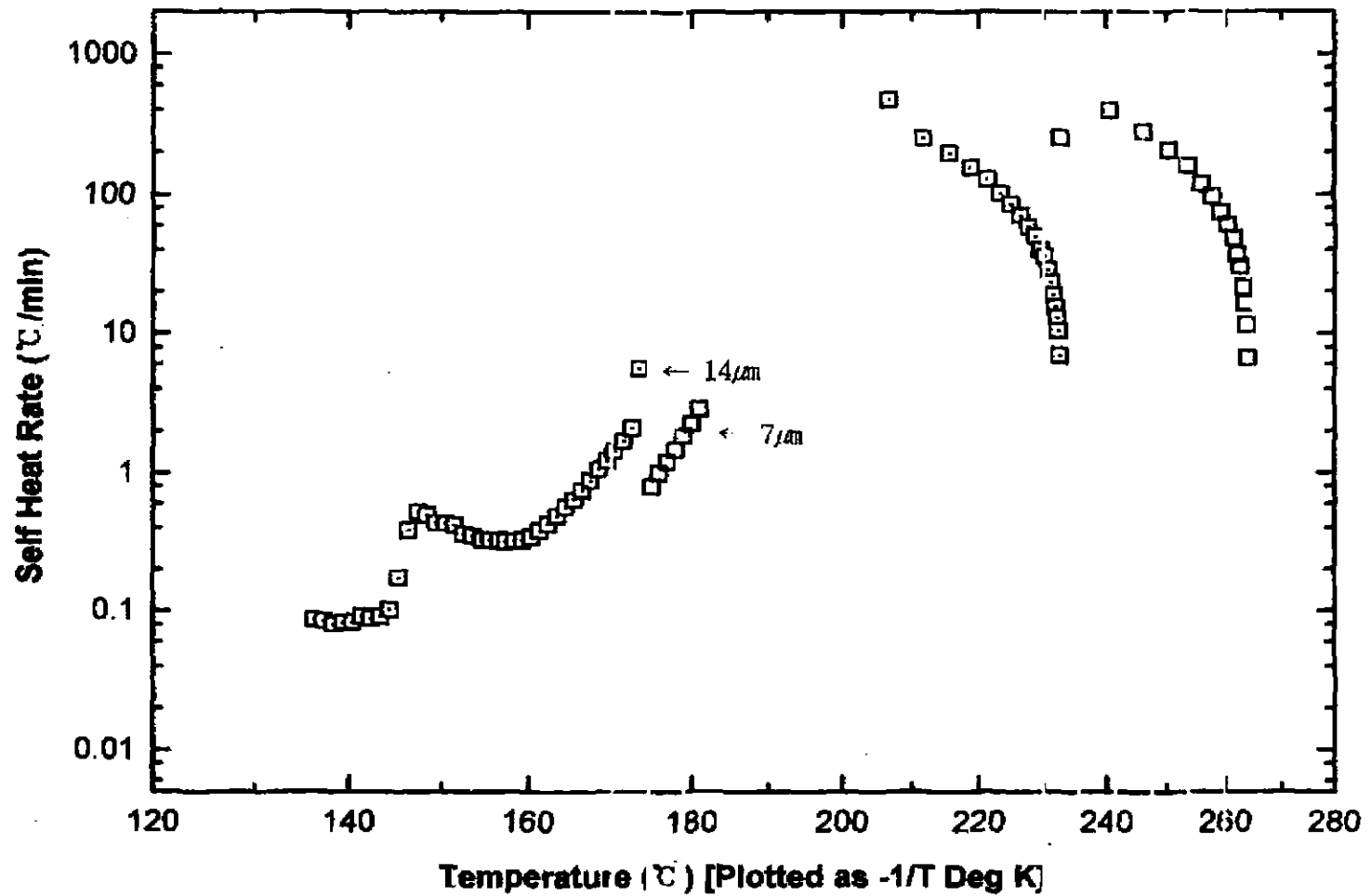
[그림 3-15] 시료무게(1.34g)와 초기설정온도(70°C)는 같고 slope sensitivity (0.01, 0.02°C/min)와 ADCA의 입도(7 μ m, 14 μ m)는 다른경우의 온도에 대한 자기발열속도 곡선

(ϕ)를 구하면 1.74가 된다.

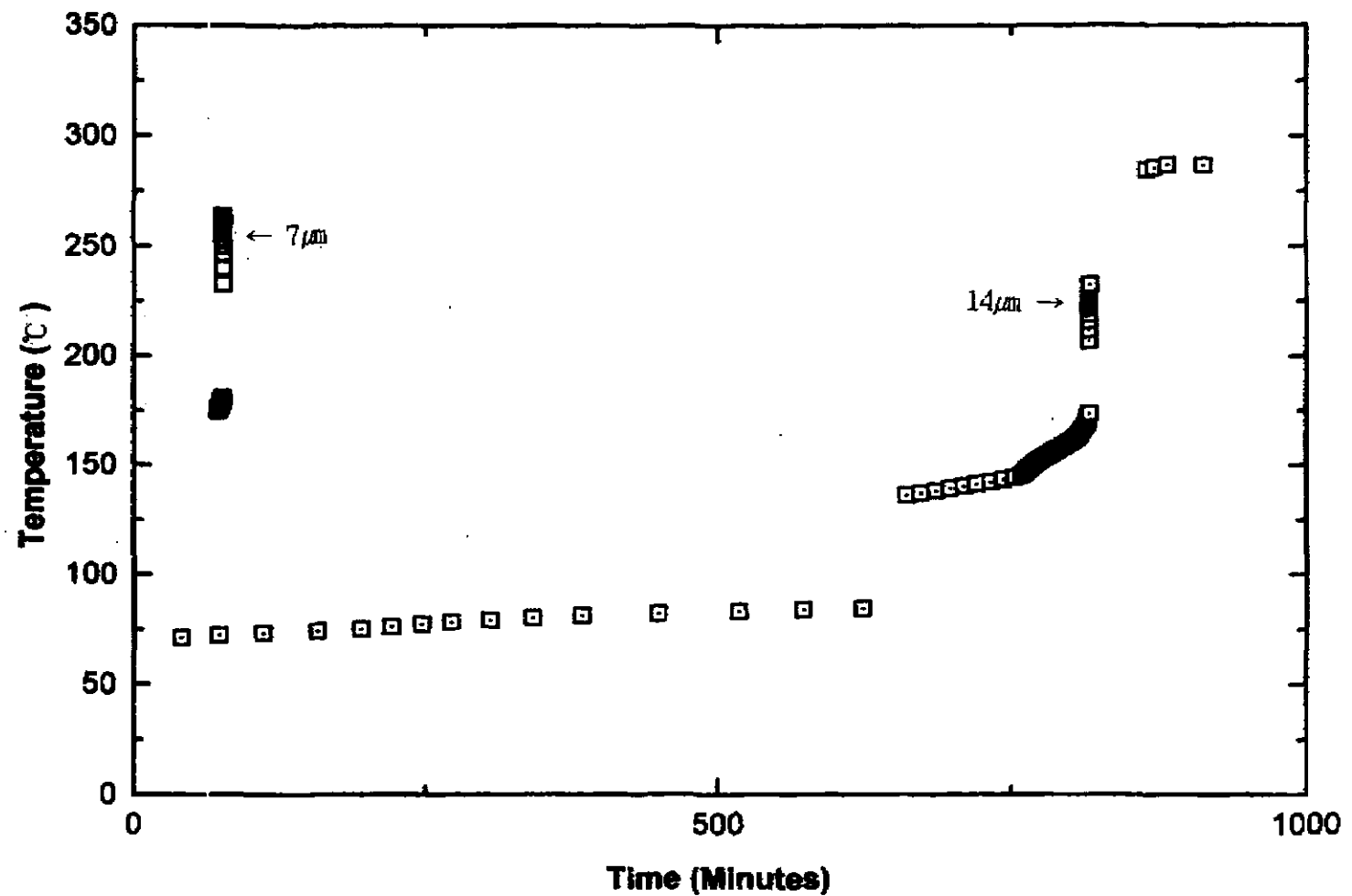
실험결과를 보면, 위의 조건하에서 이반응은 136.32℃에서 발열이 시작되었으며, 이때의 자기발열속도는 0.086℃/min 이었으며, 압력은 29.7 psi였다. 206.60℃에서 최대반응속도를 나타내었으며, 이 때 최대자기발열속도는 474.86℃/min로 최대였고, 최대 반응속도에서의 압력은 1,531.40psi, 압력상승속도는 8,788.13psi/min이었으며 232.24℃에서 발열이 종료되었다. 발열이 시작되어 종료될 때 까지의 온도차이는 95.92℃이었으며, 발열개시부터 반응이 최대에 도달하기까지 걸린 시간(tmr)은 2시간 33분이었다.

이 결과를 열보정계수를 이용하여 보정하면, 단열온도상승은 95.92℃에서 166.9℃, 최종단열온도 상승은 303.2℃, 그리고 최대반응속도에 이르기까지 걸린시간(tmr)은 2시간 33분에서 1시간 28분으로 단축되었다.

이 실험결과를 앞의 각각 다른 조건하에서 수행된 실험의 결과와 비교해 보면, [그림 3-16]은 이 실험조건과 시료의 무게(1.34g), 초기설정온도(70℃), 입도차이 효과를 나타내는 온도에 대한 자기발열곡선이다. [그림 3-16]을 보면 14 μ m일 때 보다 7 μ m일 때 더 높은 온도에서의 발열곡선을 갖는다. 발열개시온도(136.32, 174.84℃), 단열도달온도(232.24, 263.70℃) 그리고 단열최고도달온도(206.60, 240.55℃) 등은 모두 14 μ m ADCA일 때 보다 7 μ m ADCA일 때 더 높은 온도에서 나타난다. [그림 3-17]은 이 실험조건과 경우는 [그림 3-15]와 같으나, 이 그림은 시간에 대한 온도곡선이다. [그림 3-17]을 보면 입도 7 μ m의 ADCA가 14 μ m의 ADCA보다 빠른 시간에 반응이 종료된다. 즉, 발열개시부터 반응속도가 최대가 되는 온도에 도달되기까지 걸린시간을 비교하면, 7 μ m의 ADCA일 때가 보정값으로 3.41분, 14 μ m 일때가 1시간 25분으로 7 μ m일 때가 더 빨리 반응이 일어난다.



[그림 3-16] 시료의 무게(1.34g), 초기설정온도(70°C), slope sensitivity (0.01°C/min)는 같고 ADCA의 입도(7 μ m, 14 μ m)만 다를때(입도차이효과) 온도에 대한 자기발열 속도 곡선



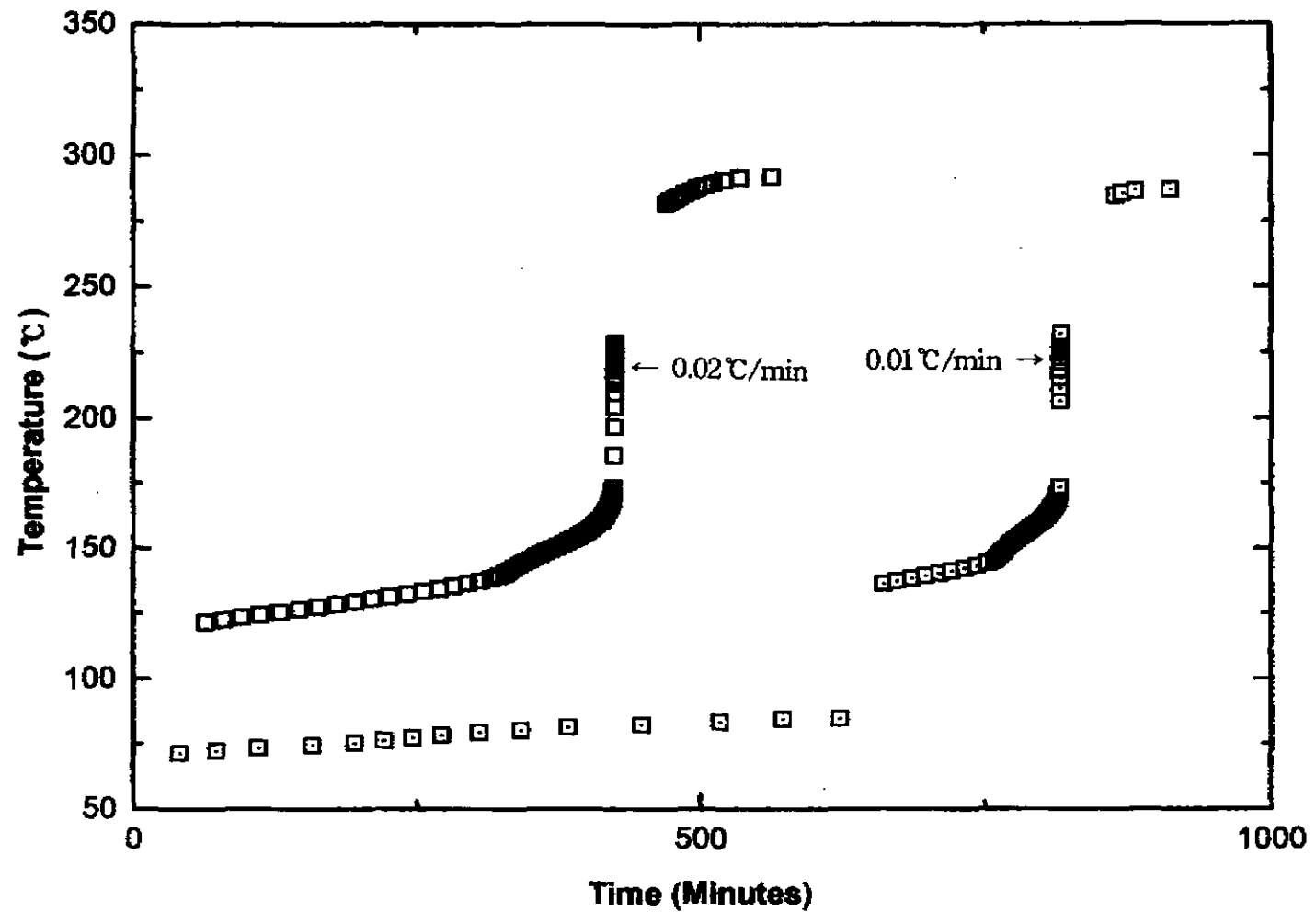
[그림 3-17] 시료무게(1.34g), 초기설정온도(70℃), slope sensitivity(0.01℃/min)는 같고 시료의 입도(7μm, 14μm)만 다를경우(입도차이효과)의 시간에 대한 온도 곡선

[그림 3-18]과 [그림 3-19]는 시료량(1.34g), 초기설정온도(70℃) 그리고 시료 ADCA의 입도(14 μ m)는 같고, slope sensitivity만 0.01, 0.02℃/min로 다를 경우 (slope sensitivity 차이 효과)의 시간에 대한 온도곡선과 온도에 대한 자기발열속도(SHR)곡선을 나타내는 그림이다. 즉, ARC반응시 모든 조건은 같고 slope sensitivity만 다른 경우이므로, 이 두 그림은 slope sensitivity 차이에 의한 효과를 나타내는 그림이다. 시간에 대한 온도곡선 [그림 3-18]을 보면, slope sensitivity가 0.01℃/min일때 0.02℃/min일 때보다 단열 최고도달온도가 더 높고(0.01℃/min일때 206.60℃, 0.02℃/min일때 185.86℃)발열이 시작되면서 최대반응속도에 이르기까지의 시간도 0.01℃/min일때 9시간 28분(ϕ 보정값), 0.02℃/min일 때 3시간 29분(ϕ 보정값)으로, 0.01℃/min일때가 약 6시간정도 더 걸린다. 즉, slope sensitivity가 클수록 반응은 더 빨리 일어난다.

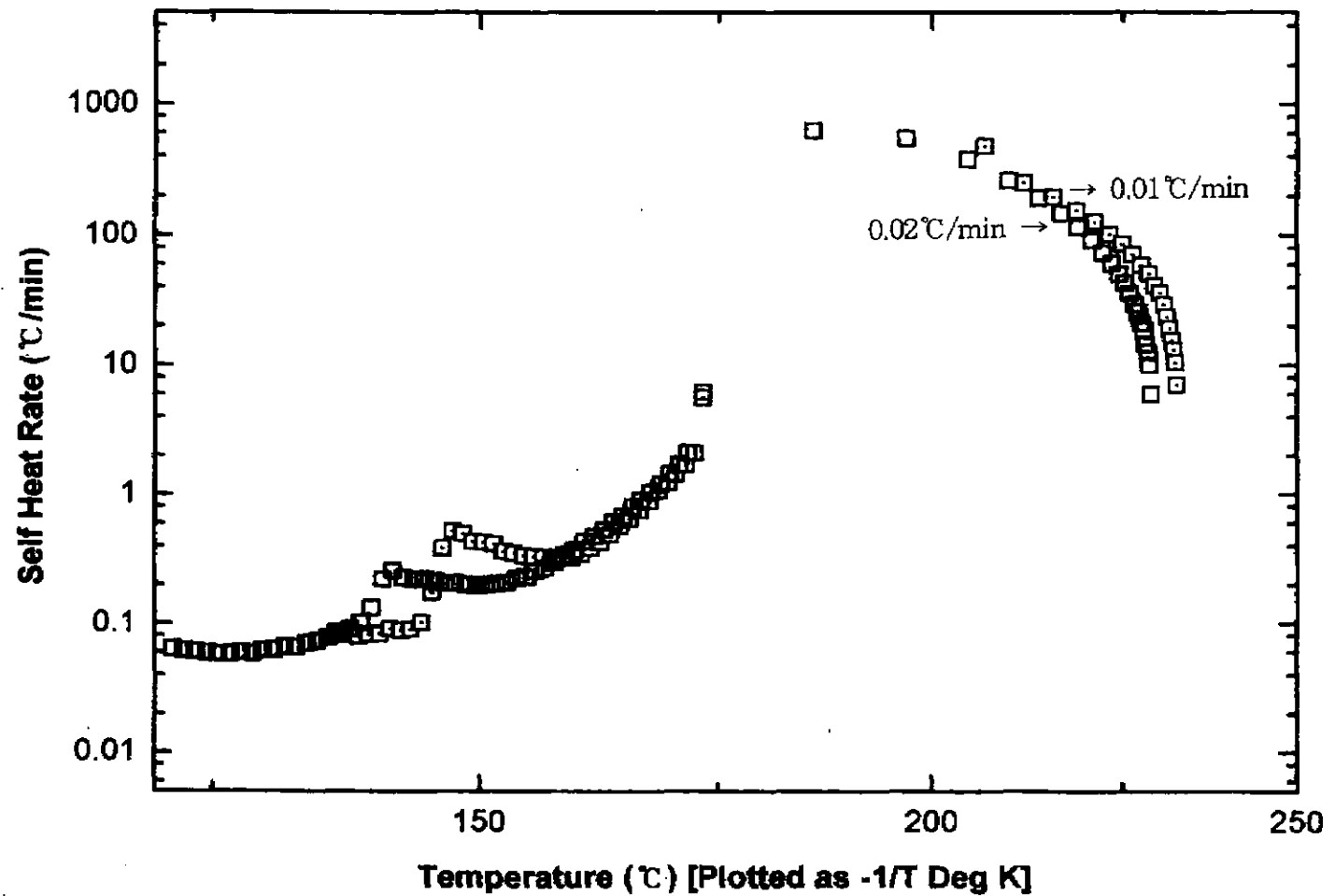
또한, slope sensitivity 차이가 시간과 온 곡선에 미치는 영향보다 작지만 0.01℃/min일때가 0.02℃/min일 때보다 약간 높은 온도곡선을 갖는다. 즉, 자기발열속도(SHR)는 slope sensitivity의 차이에 영향을 거의 받지 않는다고 볼수 있다.

[그림 3-20]과 [그림 3-21]는 시료량(1.08g, 1.34g) 및 초기설정온도(50,70℃)는 서로 다르고, slope sensitivity (0.01℃/min)나 시료 ADCA의 입도(14 μ m)는 서로 같은 조건하에서 ARC 반응시킨 결과중 시간에 대한 온도곡선 및 온도에 대한 자기발열속도(T vs SHR)곡선이다.

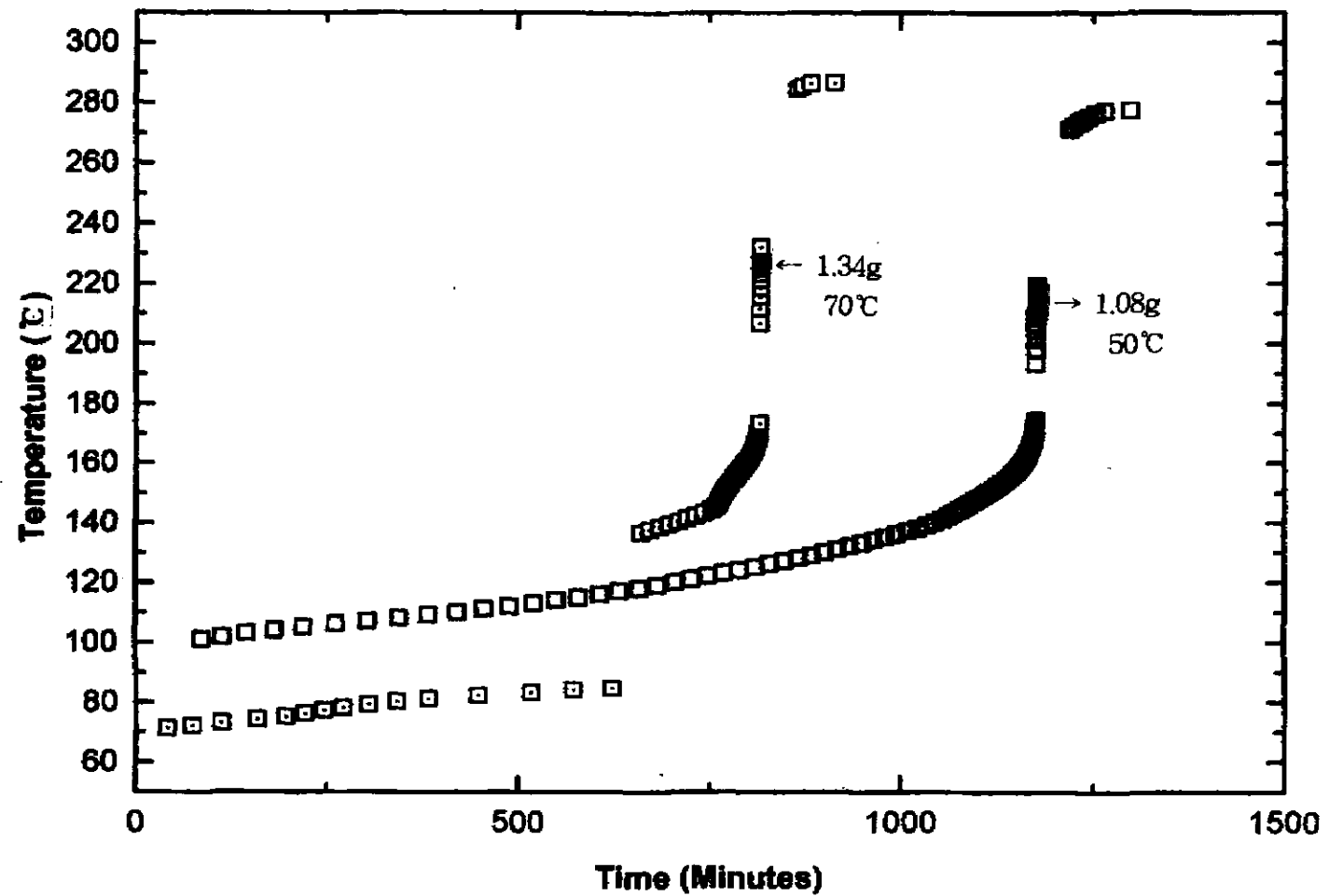
[그림 3-20]을 보면 시료량이 보다 많고, 초기설정온도가 더 높은조건인 ADCA가 더 빠른 시간내에 반응이 완료되는 것을 알수 있다. 시료량 1.34g, 초기설정온도 70℃ 조건의 경우, 발열개시부터 최대반응속도에 도달하기 까지 걸린시간은 2시간 33분, 열보정계수(ϕ)값으로 보정하면 1시간 28분이고, 시료량 1.08g, 초기설정온도 50℃인 경우에는 18시간 10분, 열 보정계수(ϕ)값으로 보정하면 9시간 28분



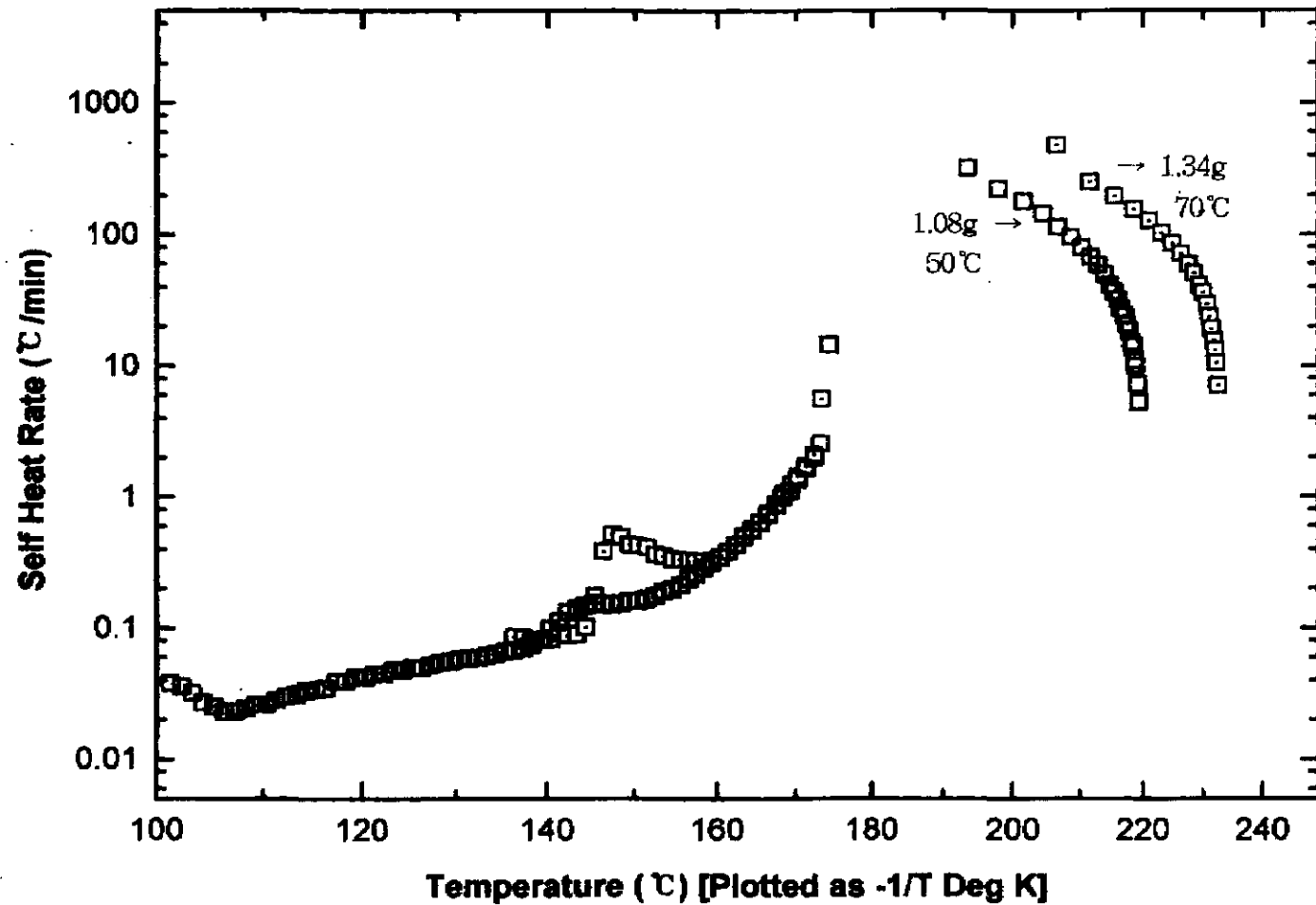
[그림 3-18] 시료의 무게(1.34g), 초기설정 온도(70℃) 그리고 시료의 입도(14 μ m)는 같고 slope sensitivity (0.01℃/min, 0.02℃/min)만 서로 다른 두시료의 시간에 대한 온도 곡선



[그림 3-19] 시료의 무게(1.34g), 초기설정온도(70°C) 및 시료의 입도(7 μ m)는 같고 slope sensitivity (0.01 °C/min, 0.02 °C/min)만 다른 두시료의 온도에 대한 자가발열속도 곡선



[그림 3-20] 시료의 무게(1.08g, 1.34g)와 초기설정온도(50,70℃)는 다르고 slope sensitivity (0.01℃/min)와 시료 ADCA의 입도(14 μ m)는 같은때의 시간에 대한 온도 곡선



[그림 3-21] 시료의 무게(1.08g, 1.34g)와 초기설정온도(50,70°C)는 다르고 slope sensitivity (0.01°C/min)와 시료 ADCA의 입도(14 μ m)는 같은때의 온도에 대한 자기발열속도 곡선

이 되어 앞의 경우가 약 8시간 빠르게 반응이 진행된다. 시료량이 많으면 많을수록 더 빠른 시간내에 반응이 완결되므로, 한번반응 시키는데 많은량의 ADCA를 취급하는 사업장은 이와같은 사실을 명심해야 할 것이다. [그림 3-21]에서는 시료량이 많고, 초기설정온도가 높을수록 약간 높은온도에서 최대자기발열온도를 나타낸다. 자기발열속도는 시료량과 초기설정온도의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

(3) DPT

입도 $1.42\mu\text{m}$ 의 DPT 1.06g을 20.37g의 Bomb(Hast-C)에 넣고, 초기설정온도 50°C , 반응종료온도 425°C 그리고 slope sensitivity $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 ARC를 이용하여 반응시켰다. 여기에서, 열보정계수(ϕ)값을 구하기 위해 필요한 시료 DPT 분말의 비열은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 구했다. 즉, 위의 조건대로 DPT를 ARC반응시킨 결과 얻어진 발열구간($200\sim 250^{\circ}\text{C}$) 사이의 평균비열을 구해서 DPT의 비열로 하였고, Bomb(Hast-C 1/4inch)의 비열은 참고자료⁸⁾를 이용하여 구했다.

실험결과, 201.97°C 에서 자기발열이 시작되었으며, 이때의 자기발열속도는 $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 압력은 21.9psi였다. 211.79°C 에서 반응속도가 최대가 되었으며, 이때 자기발열속도는 $491.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 최대였으며, 최대반응속도에서의 압력은 1,413.60 psi 였고, 압력상승속도는 $58.17\text{ psi}/\text{min}$ 으로 최대값을 나타냈다. 이 DPT의 ARC 반응은 201.79°C 에서 자기발열이 되기 시작하여 251.16°C 에서 자기발열이 끝났다. 발열이 시작되어 반응속도가 최대가 되는 211.79°C 에 도달하기 까지 걸린 시간(t_{mr})은 23.76분으로 매우 짧은 시간내에 일어났다. 실험결과를 열보정계수(ϕ)값으로 보정하면, DPT의 자기발열(분해열)에 의해 온도가 올라간 단열온도 상승(δT_{ad})

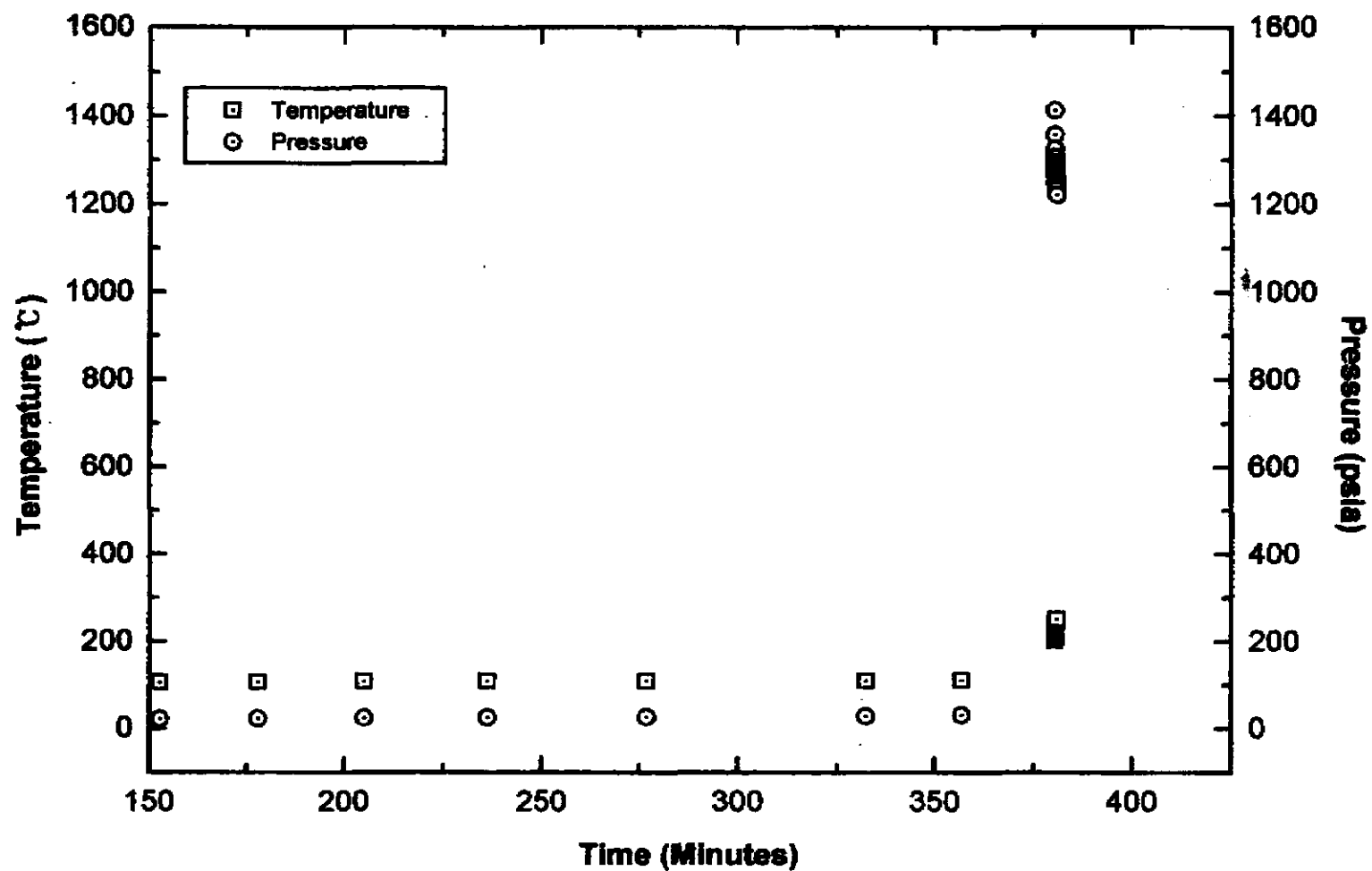
은 49.19℃에서 71.33℃로 되었고, 최종단열온도는 283.30℃이되었다. 발열이 시작되어 반응속도가 최대가 될 때까지 걸린시간은 16분 39초로 매우 빨랐다.

[그림 3-22]는 DPT의 시간에 대한 온도 곡선이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 반응이 시작된지 380분정도 지난 200℃부근에서 발열이 개시되어 아주 짧은시간내어(380분 부근의 온도 및 압력곡선이 거의 수직적으로 증가) 자기발열이 종료되었다. 물론, 압력도 거의 수직적으로 증가하였다. 결과를 보면, 발열개시부터 반응이 최대가 되는 온도에 도달하기 까지 걸린 시간은 불과 23.76분, 이것은 열보정계수($\phi=1.45$)로 보정하면, 16분 39초이다. 아주 짧은 시간내에 반응이 완료된다는 것은 위험성이 그만큼 크다는 것을 알수 있다. 또한, 일본의 S.Morisaki⁷⁾가 일본 산업안전기술자료(RIIS-TN-81-1)에 발표한 내용중 DPT와 관련된 내용과 비교해 보면(<표4-1> 참조), 시료량(1.06g), 초기설정온도(50℃)는 DPT 실험조건과 같으나 slope sensitivity 및 DPT의 입도는 알수 없었다. 따라서, 결과를 비교하면, 발열개시온도는 130.60℃로서 우리보다 낮고 단열 도달온도는 비슷하고 단열온도 상승은 115.50℃로 우리(49.19)보다 훨씬 크다.

이와같은 결과는 중요한 변수인 slope sensitivity와 DPT의 입도에 대한 데이터 없어 정확한 비교는 사실상 어렵다는 것을 보여준다.

(4) TSH

입도 6~9 μ m, 백색 분말의 TSH(수분 0.5%이하)1.16g을 취하여 20.43g의 ARC용 Bomb(Hast-C, 1/4inch)에 넣고, 초기설정온도(반응시작온도)를 50℃, slope sensitivity 0.02℃/min로하여 반응시켰다. 시료와 Bomb의 비열은 열보정계수(ϕ) 값을 구하기 위해 필요한데, 시료의 비열은 시차주사열량계(DSC)을 이용하여 TSH의 자기발열구간(이것은 ARC 실험결과에서 얻어짐) 온도(100~170℃)에서의



[그림 3-22] 발포제 DPT($1.42\mu m$)의 시간에 대한 온도와 압력 곡선

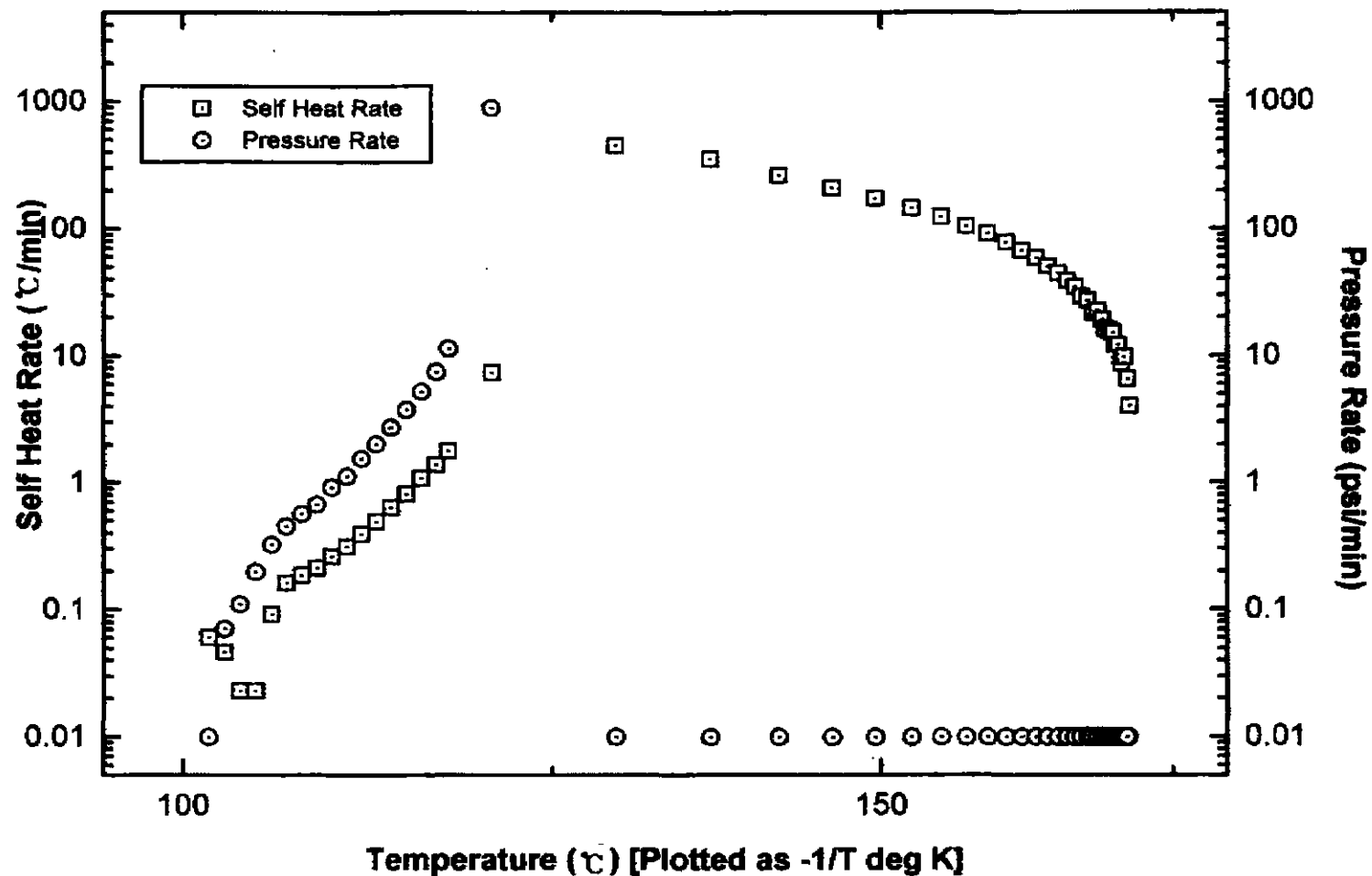
시료 TSH의 평균비열을 구해서 이것을 시료의 비열로 하였다. ARC용 Bomb의 비열은 ARC장비를 구입한 회사에서 제공한 매뉴얼⁸⁾에서 값을 취하였다.

실험결과를 보면, 반응을 50℃에서 시작하여 101.64℃나 비교적 낮은 온도에서 자기발열이 시작(발열개시온도)되었으며, 이때의 자기발열속도(초기발열속도)는 0.06℃/min이었고, 이때의 압력(초기압력)은 21.7psi이었다. 이때 나타나는 초기압력은 시료용기내의 공기(이 실험은 대기중에서 실시)의 팽창, 시료와 공기중의 물이 기화등으로 인하여 반응시작시 압력 14.8psi 보다 16.9psi가 증가된 21.7psi을 나타내었다고 생각한다.

이 반응은 129.62℃/min에서 최대반응속도를 나타내었으며, 이때의 자기발열속도는 444.50℃/min으로 최대였다. 최대반응속도에서의 압력은 455.50psi이었고 압력 상승속도는 92.44psi/min으로 최대를 나타내었다. 또한, 자기발열이 시작되고부터 최대반응속도에 도달하기까지 걸린시간(tmr)은 2시간 32분이었고 자기발열은 171.11℃에서 종료되었다.

이와같이 얻어진 실험값을 열보정계수($\phi=1.46$)를 이용하여 보정하면, 단열조건 하에서 온도상승(δTab)의 실험값은 69.47℃였으나, 보정하면 101.43℃였다. 또한 최종단열온도도 실험에서 얻어진 값보다 높은 203.07℃였다. 발열이 시작되고 난 후 최대반응속도에 도달하기 까지 걸린 시간(tmr)은 보정값 1시간 44분이였다.

[그림 3-23]은 TSH 실험결과중 시간에 대한 온도 및 압력 곡선이다. 온도곡선은 101.64℃에서 시작되어 급격히 온도가 증가되어 139.62℃에 이르렀다. 이것은 TSH가 101.64부터 서서히 분해가 일어나다가 시간이 3시간 30분 지난 지점에서 분해가 급격히 일어나 온도가 129.62℃로 올라갔다. 압력 또한 발열곡선과 아주 유사하게 증가되어 455.50psi까지 압력이 증가되었다. 이때, 단열온도 상승(δTab)은 69.47℃, 단열 압력상승(δTab)은 455.44psi였다.



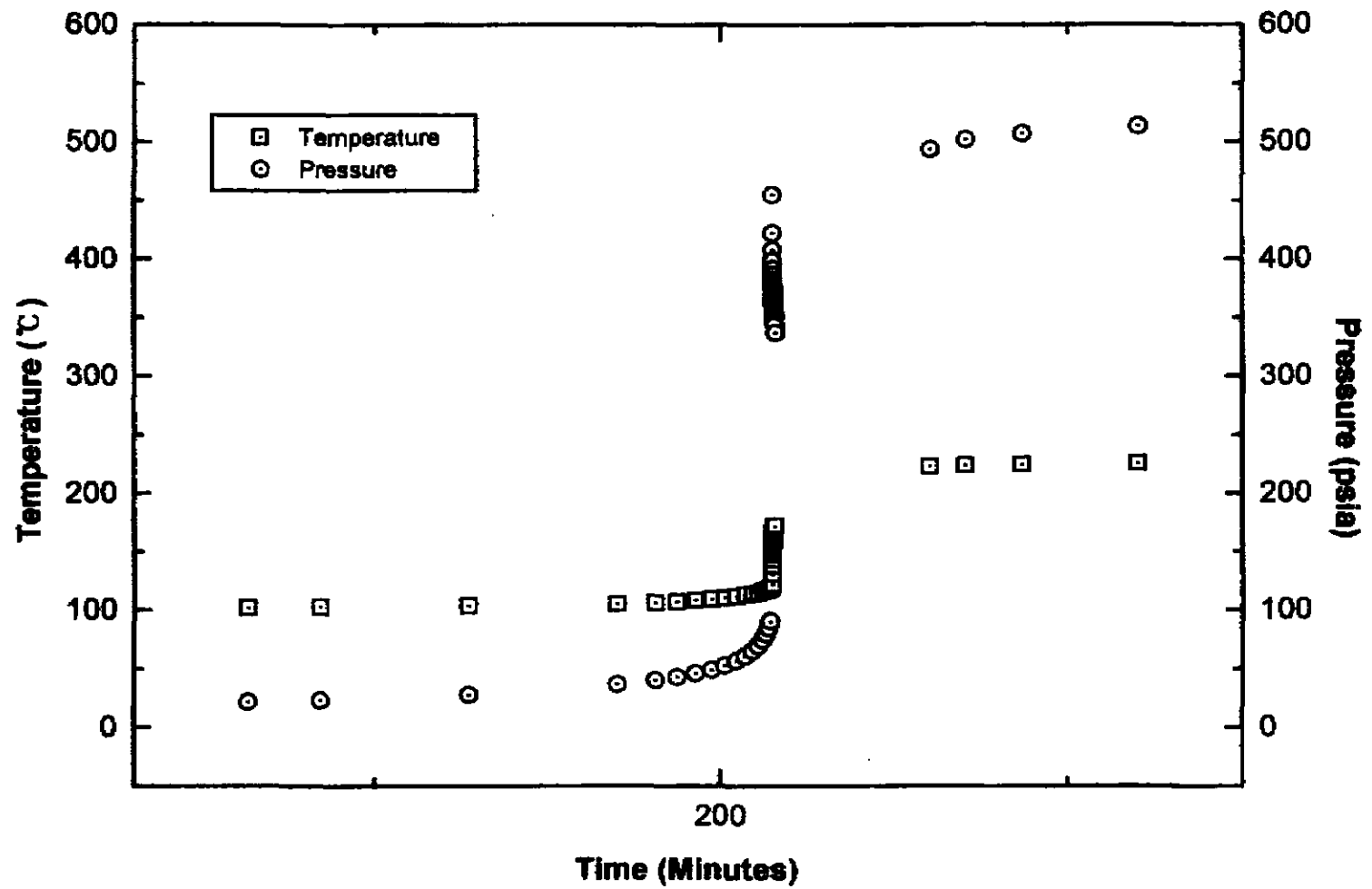
[그림 3-23] TSH 실험결과 중 시간에 대한 자기발열속도 및 압력상승 곡선

[그림 3-24]는 TSH 실험결과중 온도에 대한 자기발열속도 및 압력속도 곡선이다. 이때, 자기발열곡선은 101.64℃에서 0.06℃/min으로 발열이 시작되어 거의 기울기 45직선처럼 증가하다 129.62℃에서 최고발열속도 447.50℃를 정점으로 한다음 감소하며 171.11℃에서 발열이 종료되는 곡선을 [그림 3-24]에서 보여주고 있다. 또한, 압력은 21.7 psi일 때 발열이 시작되어, 발생하는 분해가스에 압력이 자기발열곡선과 거의 같이 증가하다가 455.50psi을 최대 압력상승속도로 하며, 이후 감소되었다. 이때 자기발열이 시작되면서 최대압력상승속도에 도달되었을 때 열분해 기체에 의한 순 압력의 증가는 433.80psi증가되었다.

일본의 S.Morisaki⁷⁾가 일본산업안전기술자료(RIIs-TN-81-1)에 발표한 내용중 TSH와 관련된 내용을 비교해 보면 시료량(1.16g), 초기설정온도(50℃)는 같으나 입도 및 slope sensitivity 등은 일본 데이터가 없어 비교할 수 없지만, 발열개시온도는 101.64℃와 106.3℃(일본)로 비슷하나 단열도달온도, 단열온도상승은 우리보다 약 30℃, 20℃정도 높았다. 이것은 앞에서 살펴본 ADCA 비교 실험결과에서 보았듯이 시료입자의 크기, slope sensitivity등이 실험결과에 중대한 영향을 주는데 이에 대한 자료가 없어 정확한 비교는 어렵다.

(5) TSS

입자크기 10~20 μ m, 흰색 분말상태의 TSS(수분 0.3%이하) 1.02g을 20.76g의 ARC용 Bomb(Hast-C)에 넣고 초기설정온도 50℃, 종료온도 425℃ 및 slope sensitivity를 0.02℃/min로하여 반응시켰다. 열보정계수(ϕ)값을 구하기 위해 필요한 시료의 비열은 시차주사열량계(DSC)프로그램을 이용하여 구했고, ARC용 Bomb(Hast-C, 1/4inch)는 ARC장비를 구입한 회사에서 제공한 매뉴얼⁸⁾에서 구해 사용했다. 이렇게 해서 구한 열보정계수(ϕ)는 1.23이었다.



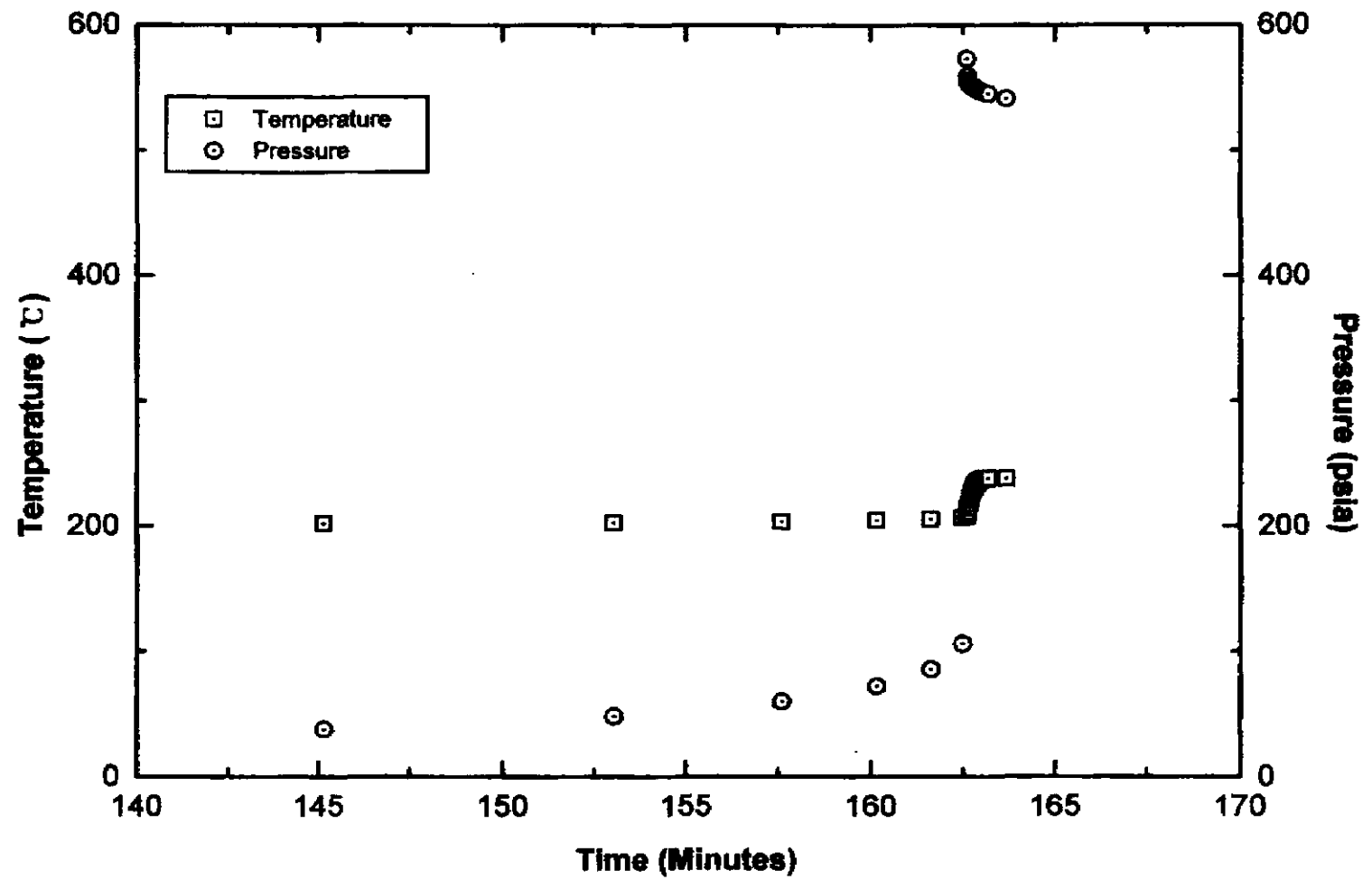
[그림 3-24] TSH의 실험결과중 시간에 대한 온도 및 압력 곡선.

실험결과, TSS는 위와같은 조건하에서 반응시켰을 때 201.46℃에서 발열이 시작되었고, 이때의 자기발열속도는 0.1℃/min이었고, 압력은 37.7psi였다. 213.86℃에서 자기발열속도가 173.50℃/min로 최대를 나타냈다. 이때의 압력은 573.40psi로 최대였으며, 이 온도에서 압력상승속도도 최대인 3,892.50psi/min이었다. 자기발열이 시작되면서 최대반응속도에 도달하기까지 걸린시간(tmr)은 17분30초로 매우 짧았고, 최종단열온도, 즉 자기발열속도가 0.02℃/min이하가 되는 온도는 237.80℃였다.

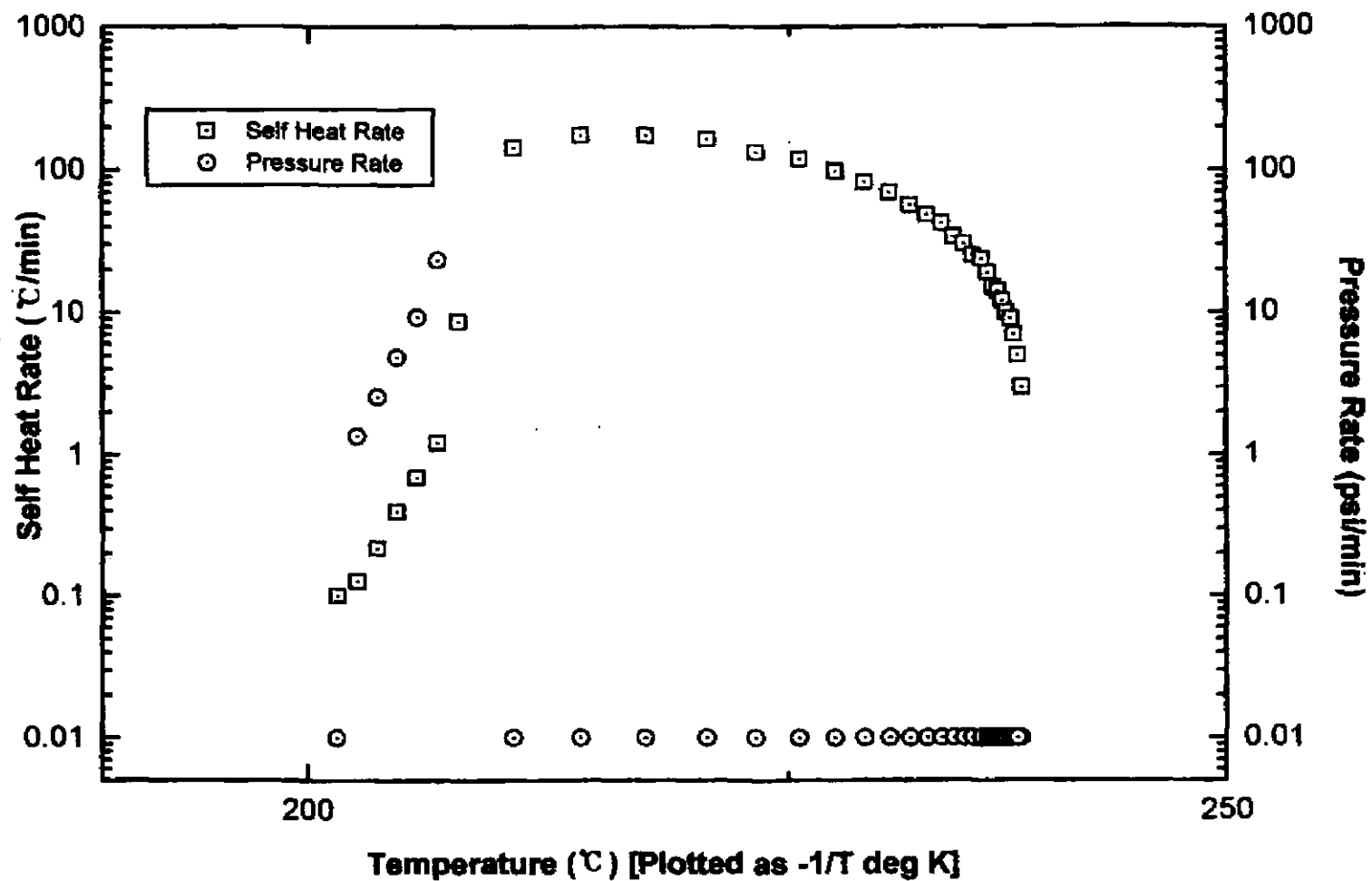
따라서, 단열하에서 TSS반응으로 올라간 온도(단열온도상승, δT_{ab})는 36.34℃로 비교적 낮았으며 단열압력상승(δP_{ab})는 535.70psi였다. 열보정계수($\phi=1.23$)값을 이용하여 실험값을 보정하면, 단열온도상승은 44.70℃, 최종단열온도는 246.16℃, 최대반응속도에 도달하기까지 걸린시간은 14분 13초의 보정값을 나타내었다.

[그림 3-25]은 TSS의 실험결과중 시간에 대한 온도와 압력곡선이다. [그림 3-25]중에서 온도곡선을 보면 반응시작 145분만에 201.46℃에서 발열이 시작되어 시간이 지남에 따라 온도가 아주 완만하게 증가하다가, 발열개시 17분이 경과한 지점에서 발열에 의한 온도상승이 아주 급격히 일어나 237.80℃에서 자기발열이 종료되었다. 따라서, 그림에서 알수 있는 것은 발열이 시작되어 17분 지난때가 매우 위험한 시점이라는 지점이다. 압력도 자기발열이 일어날 때 37.7psi에서 서서히, 그러나 온도상승시 보다는 크게 압력이 증가하다가 발열개시후 17분쯤 약 100psi에서 573.40psi로 473.40psi가 아주 짧은 시간에 증가하였다. 이 시점에서 순간적인 압력증가로 인한 파열, 폭발, 화재 사건이 일어날 수 있는 것이다.

[그림 3-26]은 TSS 실험결과에서, 온도에 대한 자기발열속도 및 압력증가속도를 나타내는 그림이다. 이 그림에서 보면, 201.46℃에서 발열이 시작되어(이때 발열속도 0.1℃/min) 약 17분후 213.86℃ 자기발열속도가 173.50℃/min으로 최대가



[그림 3-25] TSS 실험결과중 시간에 대한 온도 및 압력 곡선



[그림 3-26] TSS 실험결과중 온도에 대한 자기 발열속도 및 압력 상승속도 곡선

된후 서서히 감소하며 237.80℃에서 자기발열이 종료되었다. 자기발열속도가 0.1℃/min에서 173.50℃/min로 최대에 이르기까지 걸린 시간은 17여분으로 아주 짧다. 압력상승속도 또한 발열이 개시되었을 때 37.7psi에서 573.40psi까지 17분이라는 비교적 짧은 시간중에 증가하였다. 이때, 압력 상승속도는 3,892.50psi/min으로 상당히 크게 나타나고 있다. 따라서 자기발열속도, 압력, 압력상승속도가 최대가 되는 최대반응속도를 나타내는 온도 부근에서는 각별히 주의가 필요하다.

(6) 5-PT

흰색침상(white needle)결정상태의 5-PT 1.0g을 20.49g의 ARC용 Bomb(Hast-C, 1/4inch)에 넣고, 실험조건을 초기설정온도 50℃, 반응종료온도 425℃, slope sensitivity 0.02℃/min으로 하여 반응시켰다. 열보정계수(ϕ)를 계산하는데 필요한 시료(5-PT)의 비열은 반응후 시차주사열량계를 이용하여 구했다. 즉, ARC 반응결과 발열구간은 약 220~295℃이므로 이 구간에서 5-PT의 비열을 시차주사열량계(DSC)을 이용하여 구하고 이 온도구간의 평균비열값을 취하며 시료의 비열(4.1965cal/g·℃)로 하였다. ARC용 Bomb(Hast-C, 1/4inch)의 비열은 ARC장비회사(CSI)에서 제공한 책자⁸⁾로부터 구했다. 위와 같은 데이터를 이용하여 열보정계수(ϕ)값을 구하면 1.49이다.

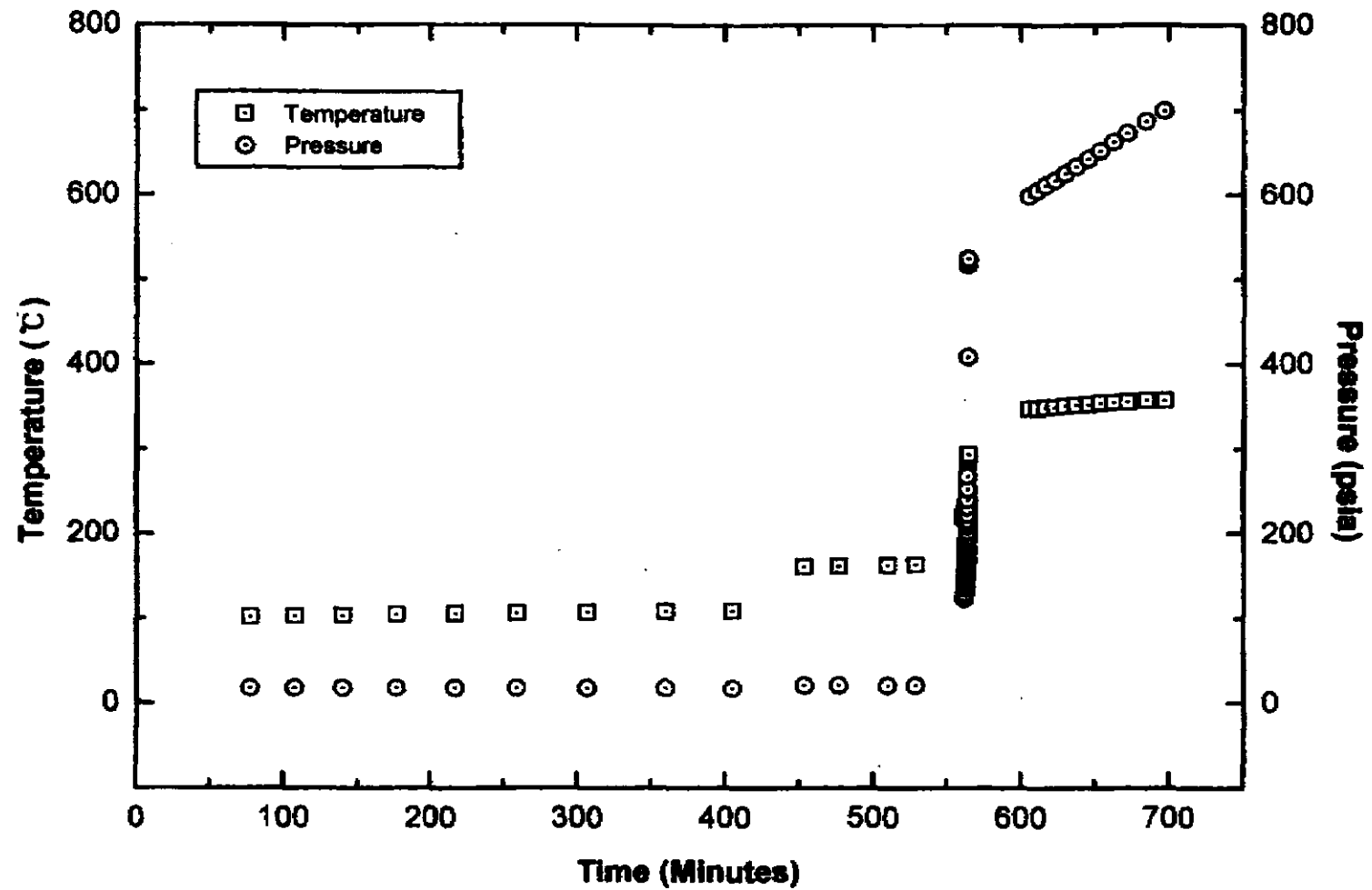
실험결과를 보면, 219.86℃에서 발열이 시작되었으며, 이때의 자기발열속도(SHR) 및 압력은 3.45℃/min, 124.0psi였다. 이때 압력(P_0)이 다른 발포제의 데이터와 비교시 큰 것은 [그림 3-27]에서 설명하겠지만 발열개시온도(219.86℃)이전에 약 100℃, 150℃부근에서 아주 약하지만 발열이 있었으므로 압력이 상대적으로 높아졌다. 256.92℃에서 최대반응속도를 나타내었으며, 이때의 자기발열속도는 562.0℃/min로 발열구간내에서 최대였다. 또한 최대반응온도(256.92℃)를 나타내는 점

에서 압력상승속도는 5,780.0psi/min으로 최대를 나타냈고, 압력 또한 525.2psi로서 최대이었다. 발열이 시작되면서 최대반응속도에 이르기 까지 걸린시간(tmr)은 2분 48초로서 매우 빠른시간에 도달되었고, 최종단열온도는 293.79℃였으며, 단열온도상승(δT_{ab})는 73.93℃, 압력상승은 401.2psi이었다.

5-PT의 ARC반응에서, 단열조건하에서 2분 48초동안 온도가 73.93℃, 압력이 401.2psi증가하며, 짧은 시간동안 온도가 증가하고 압력도 증가되는 비교적 위험한 물질이라고 생각된다.

위와같이 얻은 실험값을 열보정($\phi=1.49$)하여 보정값을 구하면, 단열온도상승(δT_{ab})은 실험값 293.79℃에서 330.02℃의 보정값을 얻었고, 최대반응시간에 이르기 까지 걸린시간(tmr)도 실험값 2분 48초에서 1분 53초가 되었다. 실제로 5-PT ARC반응은 1분 53초간 반응이 급격히 진행되어 온도가 73.93℃, 압력이 401.2psi 증가되는 비교적 위험한 반응이다.

[그림 3-27]은 5-PT ARC 실험결과중 시간에 대한 온도와 압력곡선이다. [그림 3-27]을 보면, 실험시작 100분이 지난 100℃부근에서 1차 발열이 시작되어 400분이 될 때까지 지속되었으나 온도가 거의 증가하지 않는 아주 약한 발열이었고, 450분이 경과한 150℃부근에서 2차 발열이 시작되어 약 100분동안 지속되었으나 온도상승은 거의 없었다. 3차 발열은 219.86℃에서 발열이 시작되어 293.79℃에서 종료되었는데, 발열이 시작되어 종료되기까지 걸린 시간은 6.78분이었고 이 시간동안 73.93℃ 온도상승되었다. 따라서 이 반응을 약하지만 위험성은 있다고 볼수 있다. 또한, 압력은 발열개시온도가 219.86℃일 때 압력은 124.0psi였으나 거의 수직적으로 증가하여, 단지 2분 48초안에 최고압력 525.2psi이 되어 401.2psi의 압력이 순간적으로 증가되었다.



[그림 3-27] 5-PT ARC 실험결과중 시간에 대한 온도와 압력 곡선

(7) OBSH

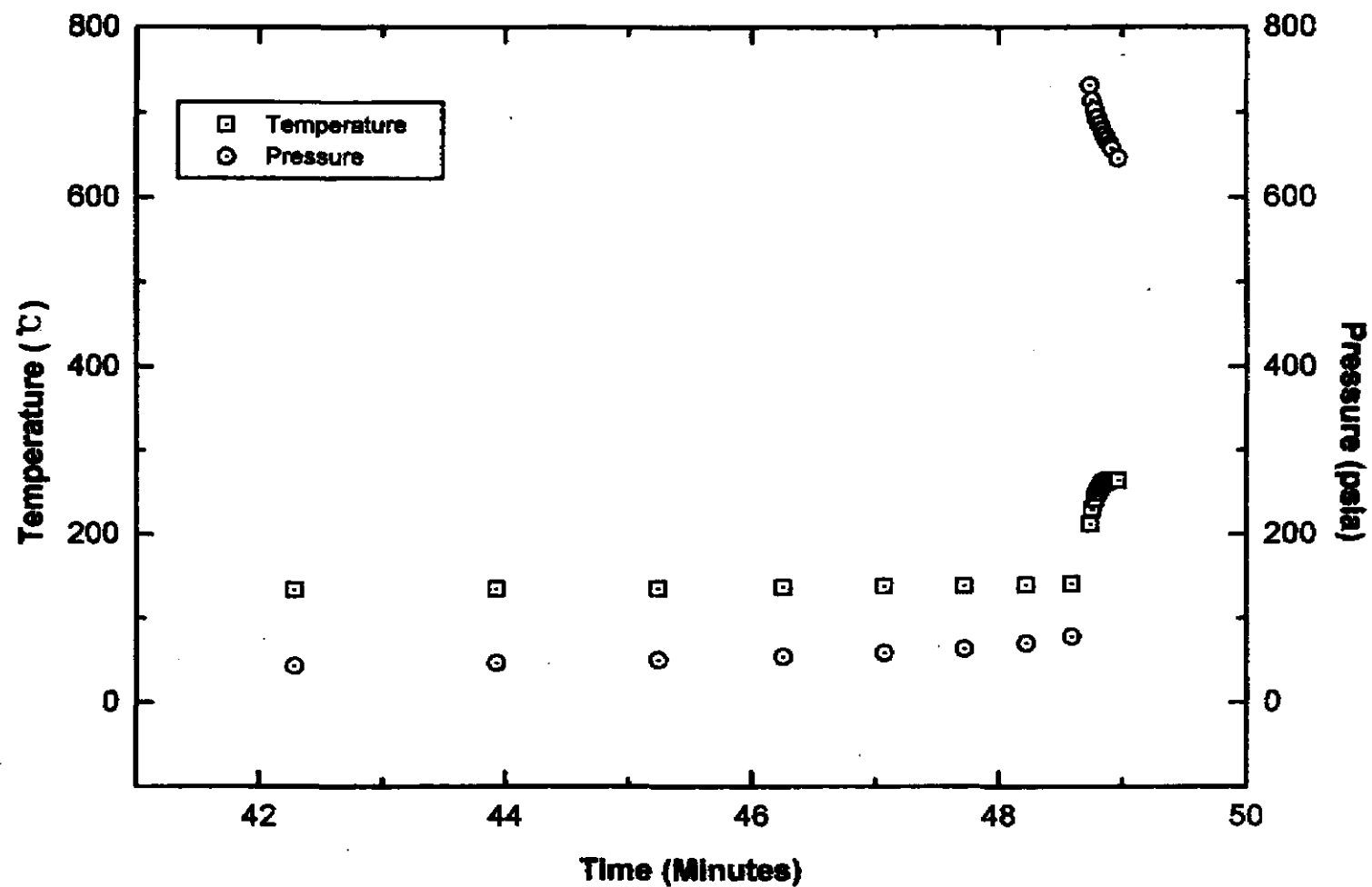
입자크기 17~19 μ m, 백색 미세한 분말상태의 OBSH(수분 0.5%이하) 1.37g을 5.81g의 Bomb(Titanium, 1/4inch)에 넣고, 초기설정온도를 50℃, 반응종료온도를 425℃, 그리고 slope sensitivity를 0.02℃/min하여 반응시켰다. 시료의 열보정계수(ϕ)값을 구하기 위해 필요한 시료 OBSH의 비열을 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 ARC 반응후 나타난 발열구간(135~265℃)사이의 평균비열을 구해, 이것을 OBSH의 비열로 하였으며, ARC Bomb(Titanium)의 비열은 장비를 구입한 회사에서 제공한 자료⁸⁾에서 구했다. 이와같은 자료를 이용하여 위와 같은 조건하에서 OBSH의 열보정계수(ϕ)값은 1.11이었다.

실험결과를 보면, 133.31℃에서 발열이 시작되었고, 이때의 자기발열속도는 0.495℃/min 였으며, 압력은 43.9 psi였다. 229.54℃에서 최대자기발열속도 880.0℃/min 을 나타냈다. 이때의 압력도 732.3psi로 최대였으며 압력상승속도도 4,356.67 psi/min으로 최대를 나타냈다.

발열이 시작되면서 최대반응속도 즉, 최대자기발열속도를 나타내는 온도에 도달하기 까지 걸린시간은 6분 28초이었다. 그리고 이 반응은 133.31℃에서 발열이 시작되어 264.10℃에서 발열이 종료되었으며, 6분 41초의 시간이 소요되었다.

[그림 3-28]은 OBSH의 ARC 실험결과중 시간에 대한 온도 및 압력곡선이다.

[그림 3-28]을 보면, 133.31℃에서 자기발열속도 0.495℃/min으로 발열이 시작되어 6.3분동안 온도는 7.14℃ 증가된 140.50℃, 자기발열속도는 2.81℃/min가 되었다. 압력 또한 43.9 psi에서 시작되어 78.8psi로 35psi증가되었다. 이 시점이후 즉, 발열개시 6.3분후 온도는 140.50℃에서 211.94℃로 9초동안 71.44℃증가되었고, 압력은 78.8psi에서 732.3psi로 9초동안 65.3psi가 증가되었다. 이때 자기발열속도 또한 2.81℃/min에서 476.27℃/min으로 급격히 증가하였다. 이후 발열이 지속되다가



[그림 3-28] OBSH ARC 실험결과중 시간에 대한 온도와 압력 곡선

264℃에서 발열이 종료되었고, 최고압력 732.3psi를 나타내고는 서서히 감소되었다.

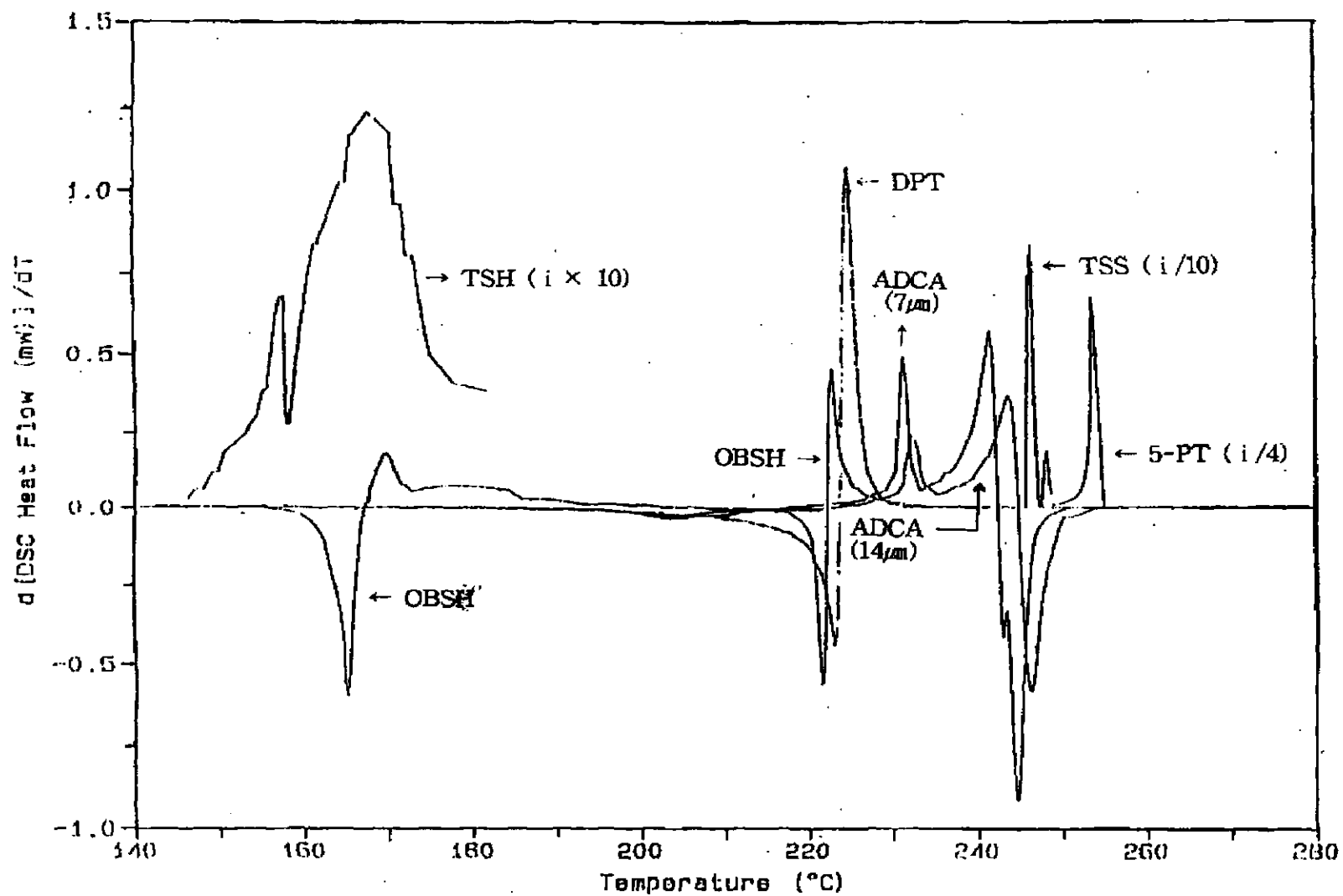
자기발열속도도 229.54℃에서 최대속도 880.0℃/min을 나타내고는, 이후 서서히 감소하여 246.10℃에서 발열이 종료되었다. 압력상승속도도 140.5℃일 때 22.16psi/min에서 211.44℃일 때 4,356.67psi/min으로 최대를 나타낸 이후 압력상승속도는 0.01psi/min을 계속 나타냈다.

이와같은 모든 것을 살펴볼 때, 단열조건하의 OBSH의 분해반응에서 발열시작 후 6분 18초지났을 때 위험 포인트이므로 OBSH를 사용하는 작업장에서는 유의하여야 한다.

나. DSC에 의한 위험성 평가

(1) 분해열 측정

[그림 3-29]는 7종류의 발포제에 대해서 질소압력 200psi하에서 승온속도 5℃/min, 시료량 0.4~0.6mg의 조건으로 가열분해시켰을 때의 DSC 곡선이다. [그림 3-29]에 나타난 것 같이 실험에 사용된 모든 발포제(7종)는 140℃~260℃의 온도 범위에서 발열적인 분해가 진행된다. TSH는 가장낮은 분해개시온도인 146.65℃에서 분해가 개시되고, 165.38℃에서 분해에 의한 발열에 이르지만 분해열은 매우 작다. [그림 3-29]에서 TSH곡선은 Heat Flow를 10배 확대한 그림이다. 165℃ 부근에서 TSH와 OBSH 1차 분해피크가 나타나고, 230℃전후 온도에서 OBSH 2차 분해피크, DPT분해피크, ADCA(7, 14 μ m) 분해피크가 나타나고 있다. 또한 250℃ 전후 온도범위에서 ADCA(7, 14 μ m)의 2차 발열피크와 TSS(i $\times$ 10)분해 발열피크, 5-PT(i $\times$ 4)분해 발열피크가 나타난다. [그림 3-29]에서 피크의 모양이 뾰루지 이 좁고 수직으로 길게 나타난 즉, 발열개시와 발열종료온도와의 온도차(δT_{ab})가



[그림 3-29] 질소압력 200psi, 승온속도 5°C/min 일 때 발포제의 DSC 곡선

작을수록 분해는 격렬하게 일어난다고 볼수 있다.

TSH와 OBSH는 분자내에 벤젠핵을 갖고 있어, 160℃부근에서 질소와 같은 가벼운 가스를 방출하고, 열적으로 안정한 잔류물을 다량 남기는 것으로 추정된다. 이것은 후에 기술될 TGA를 이용한 발포제의 분해곡선 그림에서 더 분명하게 알 수 있다.

이들 시료를 같은 압력하의 공기중(분위기 기체)에서 분해시킬 때에는 DSC곡선의 모양에는 상당한 차이가 있는데, 곡선의 모양은 질소중의 것 보다는 더 크게 된다. 이것은 산소분압의 상승에 따라 열분해에 가해진 열에 의한 산화, 분해가 동시에 진행되기 때문인데, 이들의 특징중 하나는 발포제 TSH, OBSH, 5-PT의 산화·분해과정에 있어서 고온에서 두 번째 피크가 나타나는데, 이것은 첫 번째 산화·분해가 종료된후 두 번째 발열피크는 잔류물이 산화되는것에 의한것이다. 이러한 DSC 곡선으로부터 분해열이나 분해온도를 구하는 것이 가능하다. <표3-1>은 각종 발포제의 질소중 및 공기중 대기압하 및 200psi하에서의 분해열 값, 분해개시온도를 나타내고 있다.

<표3-1>로부터 알 수 있듯이 DPT는 대기압 공기중에서 482.1cal/g정도 분해열을 갖고 있으며, 화약류의 분해열이 약 1,000cal/g정도 인점을 고려하면 DPT가 폭발하면 상당히 큰 파괴력을 갖고 있는 것으로 추정된다.

ADCA, TSH, OBSH는 분해열의 크기로부터 판단하면, 위험성은 적은 것으로 생각된다. 또한, 질소분위기 중에서도 압력이 증가하면 그 분해열도 증가하는 경향이 있는데, 특히 ADCA, DPT가 그런 경향이 현저하게 나타나고 있다.

분해발열 개시온도는 OBSH가 142℃부근으로 가장 낮고, 그 다음으로 TSH, DPT, ADCA, TSS, 5-PT의 순서로 되어 있다. 그림[3-29]는 일본 S.Morisaki의 실험결과이다.

<표 3-1> 대기압 및 200psi 압력승온속도 5℃에서 발포제의 분해열과 발열개시온도

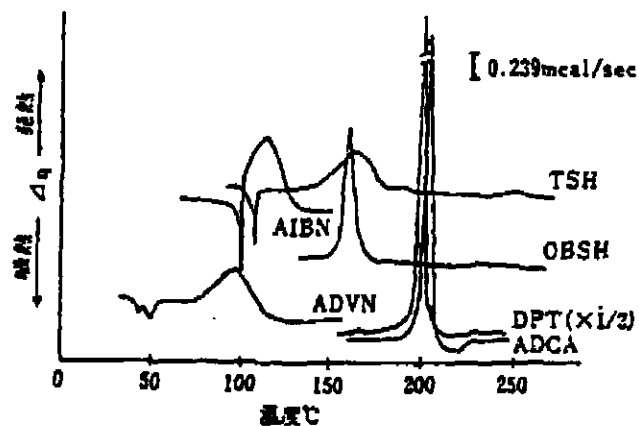
발포제 (입도, μm)	질소200psi하에서 의 분해열(cal/g)	공기200psi하에서 의 분해열(cal/g)	질소중의 발열 개시온도 (℃)		공기중의 발열 개시온도 (℃)	
			200psi	1atm	200psi	1atm
ADCA (6.1~7.2 μm)	298.6 (289.6)	302.8 (298.4)	197.80	199.2	198.24	202.5
ADCA (16~18 μm)	205.1 (171.2)	207.2 (175.0)	199.58	202.6	198.55	201.8
DPT (17~24 μm)	574.1 (496.1)	622.2 (482.1)	219.47	205.79	215.97	204.47
TSH (6~9 μm)	217.6 (213.5)	264.3 (253.8)	142.64	147.10	146.65	142.44
TSS (10~20 μm)	57.0 (45.7)	60.9 (51.1)	242.45	242.36	239.20	242.31
5-PT	5.6 (1.1)	6.7 (1.9)	238.78	241.42	237.40	245.92
OBSH (17~19 μm)	164.5 (158.4)	166.8 (160.3)	163.87	162.35	163.62	161.72

() : 대기압하에서의 분해열

(2) 압력 영향

앞에서도 기술했지만, 발포제중에도 가열하면 중발이나 승화가 일어나는 것이 있다.

ADCA는 대기압공기중에서 비교적 서서히 가열하면 190~220℃부근에서 완만한 발열을 나타내므로 중발 또는 승화로 생각되는 흡열반응이 일어난다.

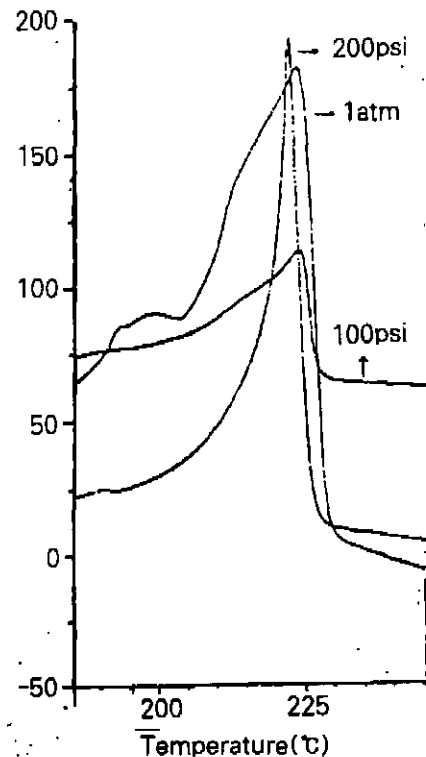


[그림 3-30] 질소압력 53Kg/cm² 승온속도 5℃/min에서 발포제의 DSC 곡선

최초의 발열곡선은 발열적인 분해와 흡열이 동시에 생기고 있는 것으로 추정되고, 190℃부근부터 격렬하게 발열분해가 생긴다. 질소가스의 압력을 증가시키면 증대되는 경향이 있다. 그러나, 본 연구실험에서는 발열개시온도가 1atm, 100psi, 200psi에서 228℃, 229℃, 231℃로 나타나 압력이 증가할수록 발열개시온도가 고온부로 이동하였다.

그러나 일본의 S.Morisaki⁷⁾의 실험결과에서는 압력이 1atm, 18kg/cm², 53kg/cm²으로 상승시켰을 때, 고온(220℃)에서 저온(200℃)으로 현저하게 이동되었다.

질소가스의 압력을 증가시키면 피크의 크기가 커지고, 발열개시온도가 저온으로 이동되는 예는 DPT에서도 볼 수 있다.



[그림 3-31] 질소압력의 변화에 따른 DPT곡선 변화

[그림 3-31]에서 알 수 있듯이 질소압력이 증가하면 DSC의 발열개시온도 및 피크온도(최고발열온도)가 저온측으로 이동한다. 이것은 분해열이 분위기기체(질소)의 압력에 의존한다는 분해열의 압력의존성을 나타내는데([그림 3-32]), 이러한 분해열의 압력의존성은 발포제의 분자구조의 차이에서 나온 결과이다.

다시 말하면, ADCA와 분해열은 질소압력에 크게 의존되나, 질소중에서 AIBN

은 분해와 용해가 완료됨과 동시에 발열분해가 시작되므로, 분해열은 융점에 따라 좌우되어 압력에 전혀 의존성이 없는 것으로 생각된다⁷⁾. 또한 발포제중에도 분해 후 다소의 잔류물을 갖고 있는 것이 있는데, 특히 분자내에 벤젠핵을 갖고 있는 OBSH는 전량의 약 50%가 내열성의 탄화물로 되어 있는 것으로 유명하다.

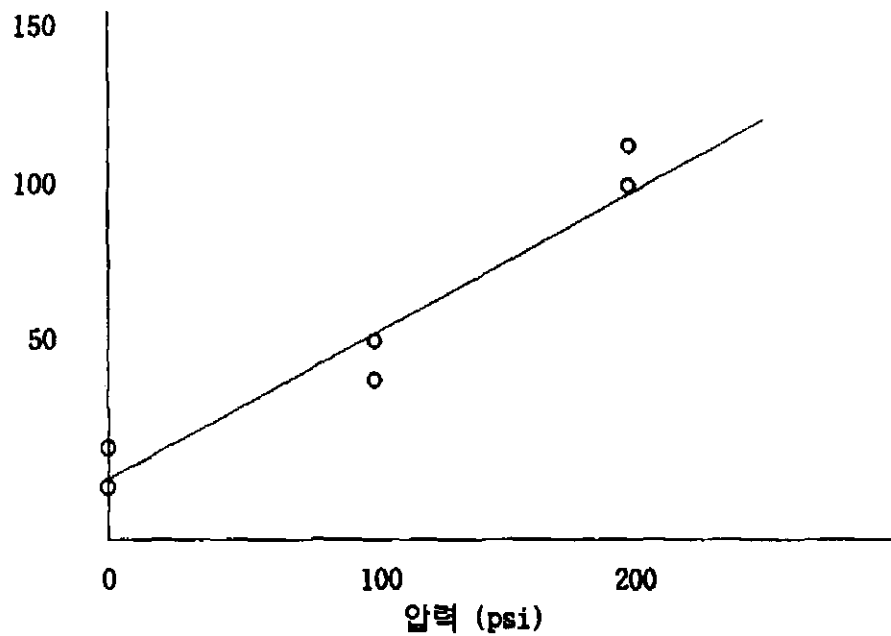
발포제의 분해온도가 압력의 상승과 함께 높아지는 경향은 가압열천평(pressure TGA)에 의해서도 확인된다. 일본의 S.Morisaki⁷⁾는 질소의 압력을 변화시켜 가면서 가압열천평을 이용하여 ADCA를 분해시켰을 때의 가압 TG 측선을 얻었다[그림 3-33].

이 그림으로부터 전중량의 약 60%는 분위기기체의 압력차이에 따라 약 200℃에서 제1단계 분해가 일어나고 질소압력이 증가할수록, 분해율은 감소한다.

분해속도는 압력이 증가함에 따라 크게 되어 가는 경향이 있다. 분해열이 각 압력하에서 다르게 되는 것에 따라, 높은 압력하에 놓여있는 제1단계에서 보다 완전한 분해가 일어나는 것으로 생각된다. 이 경향은 DPT에서도 확인되고 있다. 이와같이 질소분위기 기체의 압력이 증가하면, 발포제의 반응전후의 엔탈피 차이가 보다 크게 되는 것으로 생각된다. 또한 가압공기중에서 ADCA의 산화분해에 의한 중량변화는 질소가압중 보다도 낮은 온도에서 분해하는 것을 알수 있다.

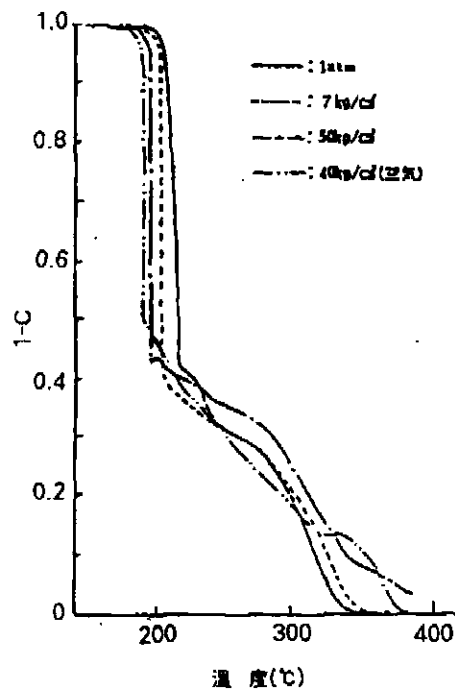
(3) 승온속도 영향

입도 7 μ m의 ADCA 0.4~0.5mg을 분위기기체 질소(N₂), 압력 1atm으로하여 승온속도(2.5℃/min, 5.0℃/min, 10.0℃/min)에 대한 영향을 살펴보았다. 실험결과, [그림 3-34]를 보면, 승온속도 2.5℃/min일 때, ADCA(7 μ m)발열피크는 218℃, 5.0℃일 때 233℃, 10.0℃일 때 240℃로 승온속도가 증가할수록 발열개시온도는 보다 고온부로 이동한다.

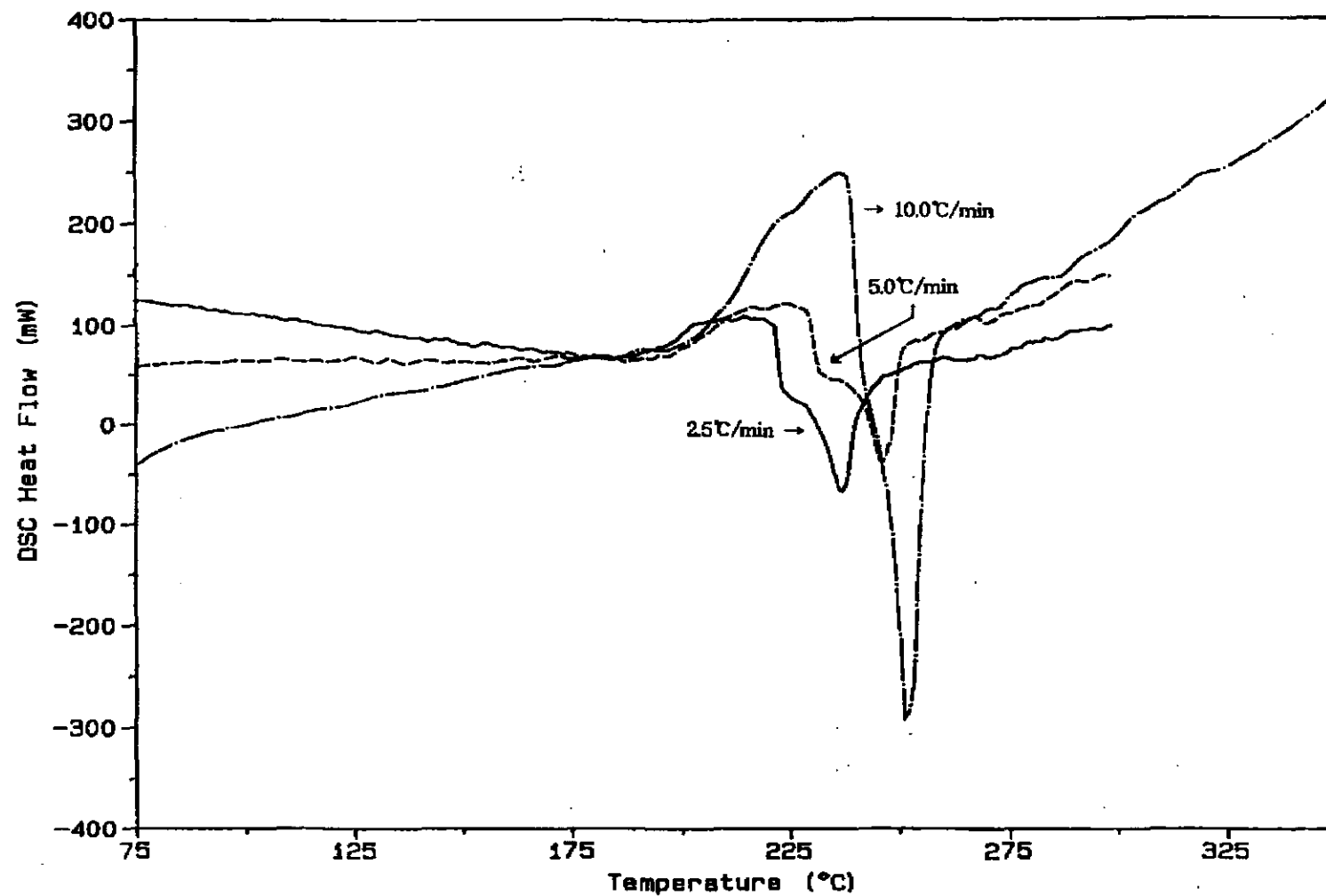


[그림 3-32] DPT의 분해열에 기여하는 질소압력의 효과

시험에 사용된 ADCA의 입도를 $7\mu\text{m}$ 에서 $14\mu\text{m}$ 로 바꾸어서 같은 조건하에서 실험을 진행시키었을 때, 승온속도 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 일 때 발열개시온도가 225°C , $5.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 일 때 235°C , $10.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 일 때 245°C 로, 같은 조건하에서 입도가 $7\mu\text{m}$ 일 때 보다 $14\mu\text{m}$ ADCA일 때 보다 더 고온에서 발열이 개시된다.



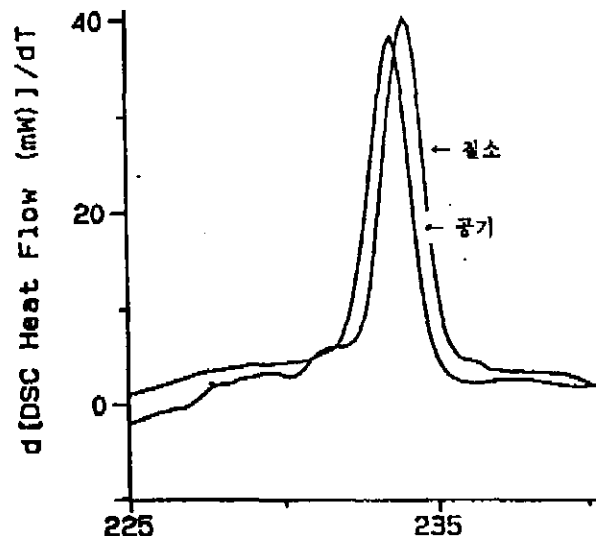
[그림 3-33] ADCA의 각종 질소압력하 및 공기압력 $400\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 TG곡선의 변화(승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$)



[그림 3-34] 시료량 0.5mg, 질소분위기(1atm)조건하에서 ADCA(7 μ m)의 승온속도 영향 그림

(4) 분위기기체 영향

입도 $14\mu\text{m}$ ADCA 0.5mg을 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 분위기기체 (질소, 공기, 1atm) 조건하에서 분위기기체의 변화에 따른 발열량, 발열개시온도에 대한 영향을 조사하였다. [그림 3-35]을 보면, 분위기기체가 공기인 경우와 질소인 경우, 모두 발열량 및 발열개시온도는 거의 비슷하였다.

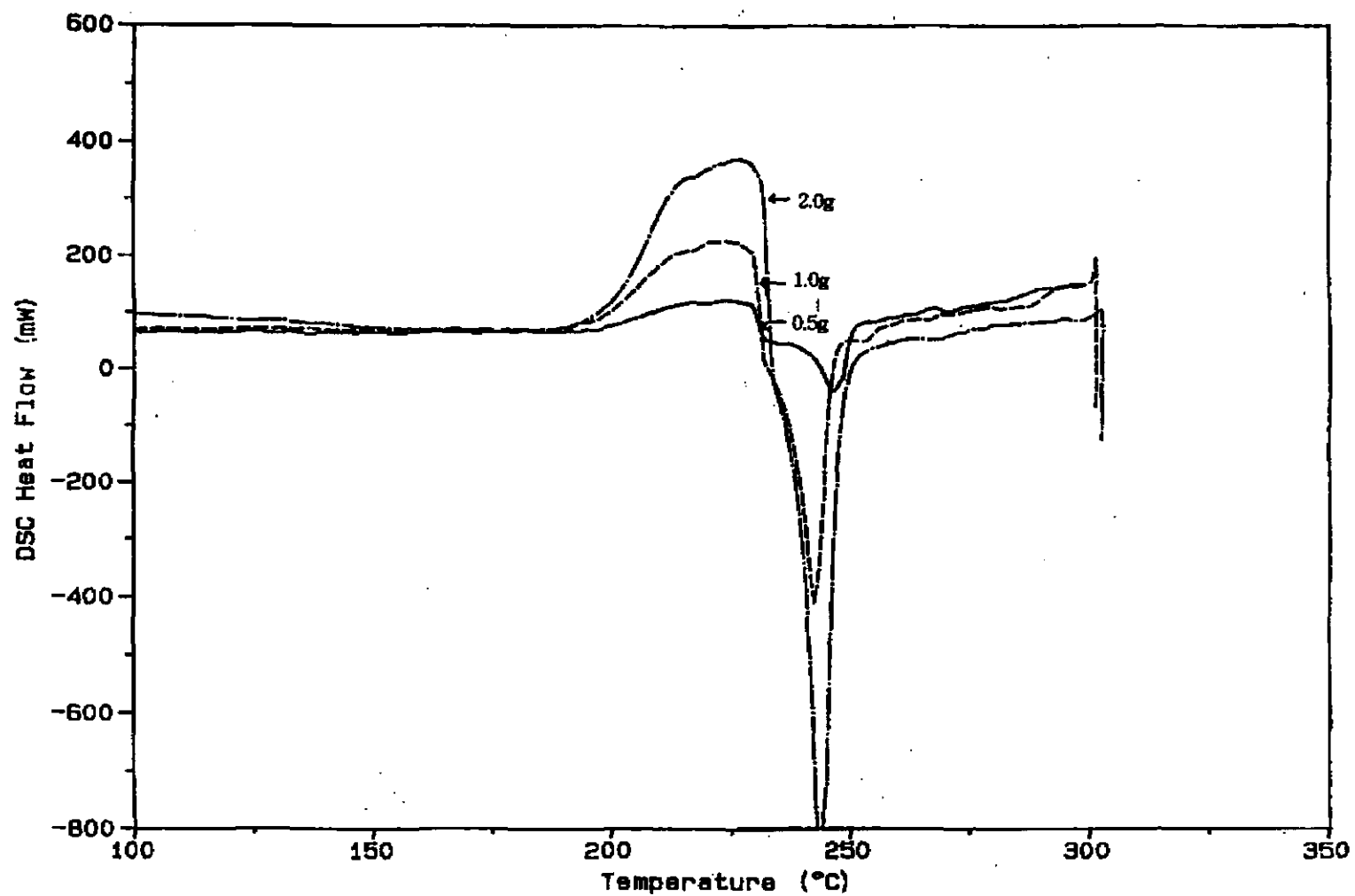


[그림 3-35] $14\mu\text{m}$ ADCA의 1atm분위기기체 질소 및 공기 조건하에서 발열량, 발열개시온도에 대한 영향

즉, 분위기기체에 따라 발열개시온도 및 발열량의 변화가 없다는 것은, 압력의 영향에서 본 발열량(분해열)의 증가와 같은 효과는 없다. 즉, 상압에서 분위기기체와 발열개시온도 및 발열량, 분위기기체의 종류는 서로 상관관계가 없다.

(5) 시료량 영향

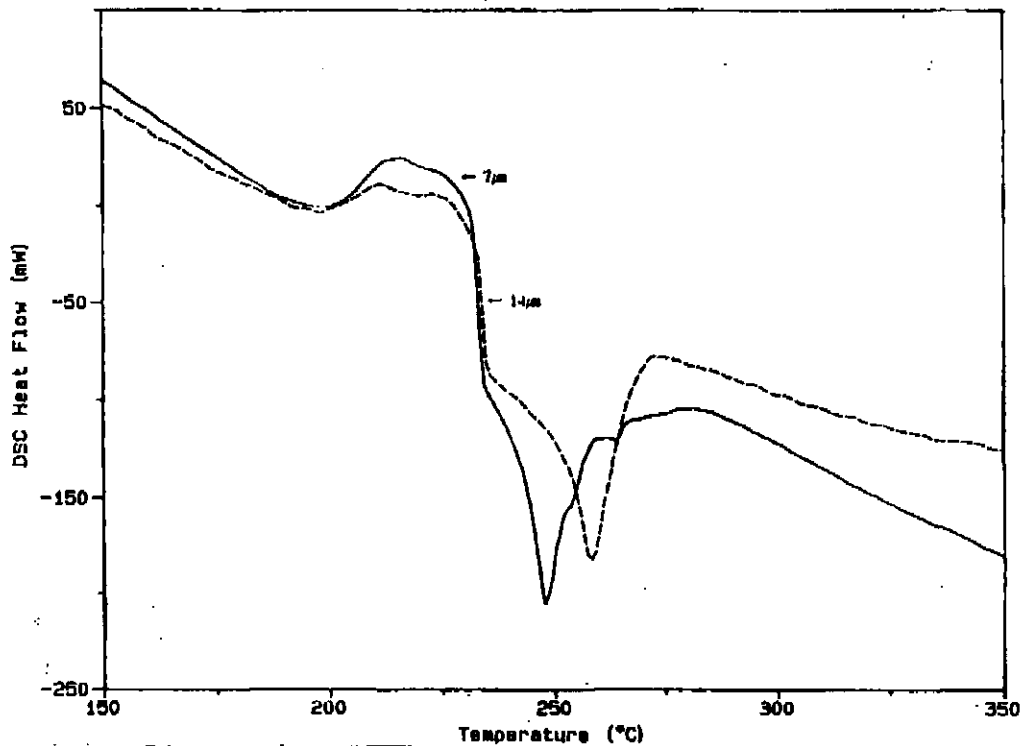
[그림 3-36]은 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 1atm의 분위기기체(공기) 조건하에서, $7\mu\text{m}$ ADCA의 시료량 변화(0.5, 1.0, 2.0mg)에 대한 발열량 및 발열개시온도의 영향에 대한 실험결과이다. [그림 3-36]을 보면, 발열량은 시료량이 증가할수록 비례하며 증가하나, 발열개시온도는 변화가 없다. 또한 이와 같은 경향은 분위기기체가 공기(1atm)일때도 경향은 거의 비슷하다.



[그림 3-36] 분위기기체 질소(1atm), 승온속도 5°C/min 조건하의 7 μ m ADCA의 시료량 영향

(6) 시료입자크기 영향

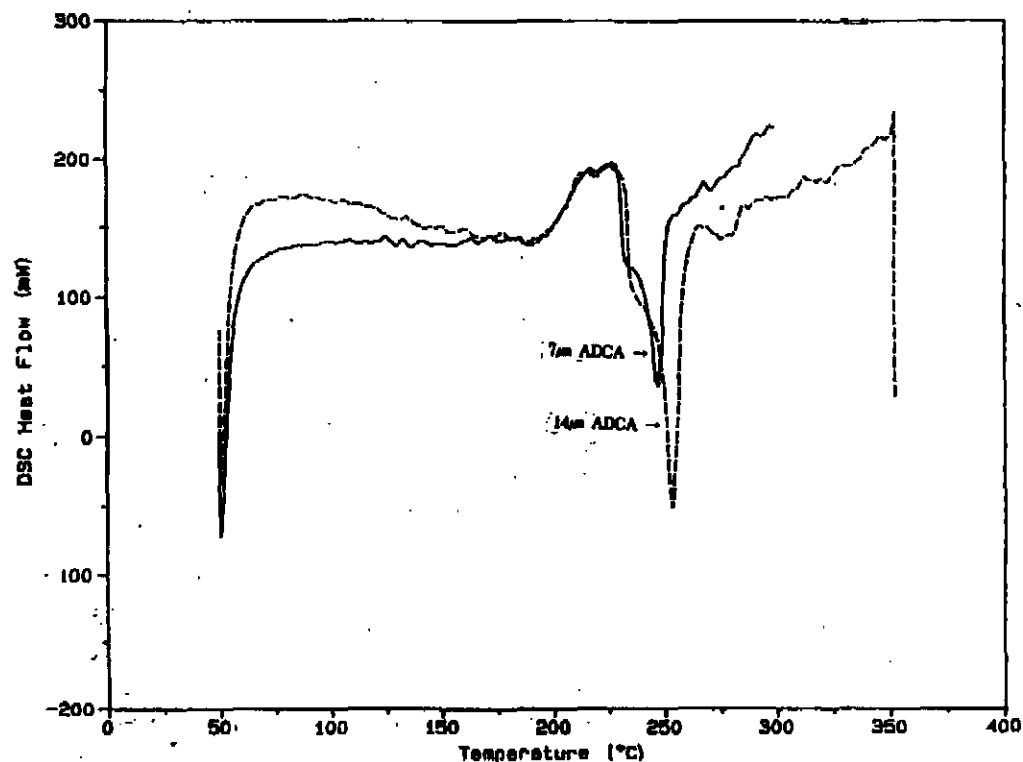
시료입자의 크기가 분해열과 발열개시온도에 미치는 영향에 대해서 알아보고자, $7\mu\text{m}$ ADCA와 $14\mu\text{m}$ ADCA를 분위기기체(1atm)를 질소와 공기조건하에서 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 시료량 0.5mg 로 하여 실험하였다.



[그림 3-37] 시료입자크기 영향 분위기기체(공기) 승온속도($^\circ\text{C}$) 시료량(0.5g)

[그림 3-37]은 $7\mu\text{m}$ ADCA와 $14\mu\text{m}$ ADCA를 1atm공기 분위기하에서 열분해시켰을 때의 DSC곡선으로 분해열은 같은 조건이라도 시료입자의 크기가 $14\mu\text{m}$ 일 때 보다 $7\mu\text{m}$ 일 때 즉, 시료입자의 크기가 작을수록(미세할수록) 발열량은 커진다. 또한 미세한 분말이 분진폭발의 가능성이 커진다는 사실을 생각한다면 $14\mu\text{m}$ ADCA 보다 $7\mu\text{m}$ ADCA일 때 더 위험성이 크다는 것을 알수 있다. 그러나 발열개시온도

나 발열최고온도는 입자의 크기와 상관관계가 없었다. 즉, 발열개시온도는 7 μ m ADCA나 14 μ m ADCA 모두 거의 같은데, 이와같은 조건하에서 분위기기체를 질소로 바꾸었을 때, [그림 3-38]에서 볼 수 있듯이 발열개시온도, 발열최고온도 분해열(발열량)까지 차이는 없었다. 즉, 시료입자의 크기는 분위기기체가 질소일 때 발열개시온도와 발열량(분해열)을 분위기기체와의 상호 의존성은 없다.



[그림 3-38] 시료입자크기 영향 분위기기체(질소), 승온속도 5 $^{\circ}$ C, 시료량 0.5g

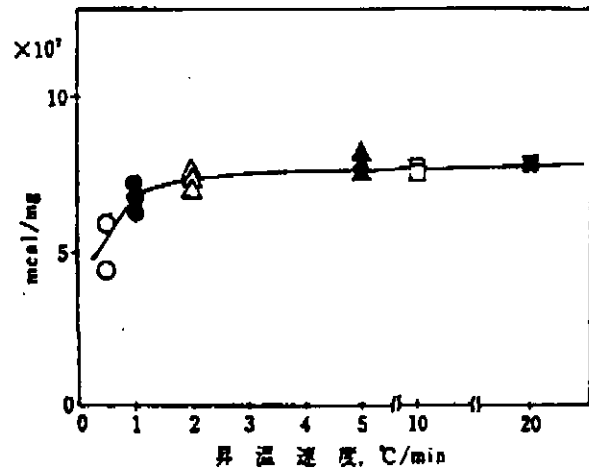
다. TGA에 의한 발포제 위험성 평가

(1) 승온속도 영향

열분석법(thermal analysis method)에 의해 여러 가지 열적 데이터를 산출할때

는 승온속도에 유의할 필요가 있다. 이것은 물질의 구조가 승온속도에 따라 영향을 받는 경우가 있기 때문이다.

[그림 3-39]은 일본의 S.Morisaki⁷⁾가 산업안전연구소 기술자료(RIIS-TN-81-1)에 게재한 연구결과로서, DPT에 대해서 질소(N_2) 53kg/cm²의 가압 분위기하에서 승온속도를 0.5°C/min부터 200°C/min까지 변화시킬 때의 분해열 변화를 나타내고 있다.



[그림 3-39] DPT의 분해열에 기여한 승온속도의 영향(질소압력 53kg/cm²)

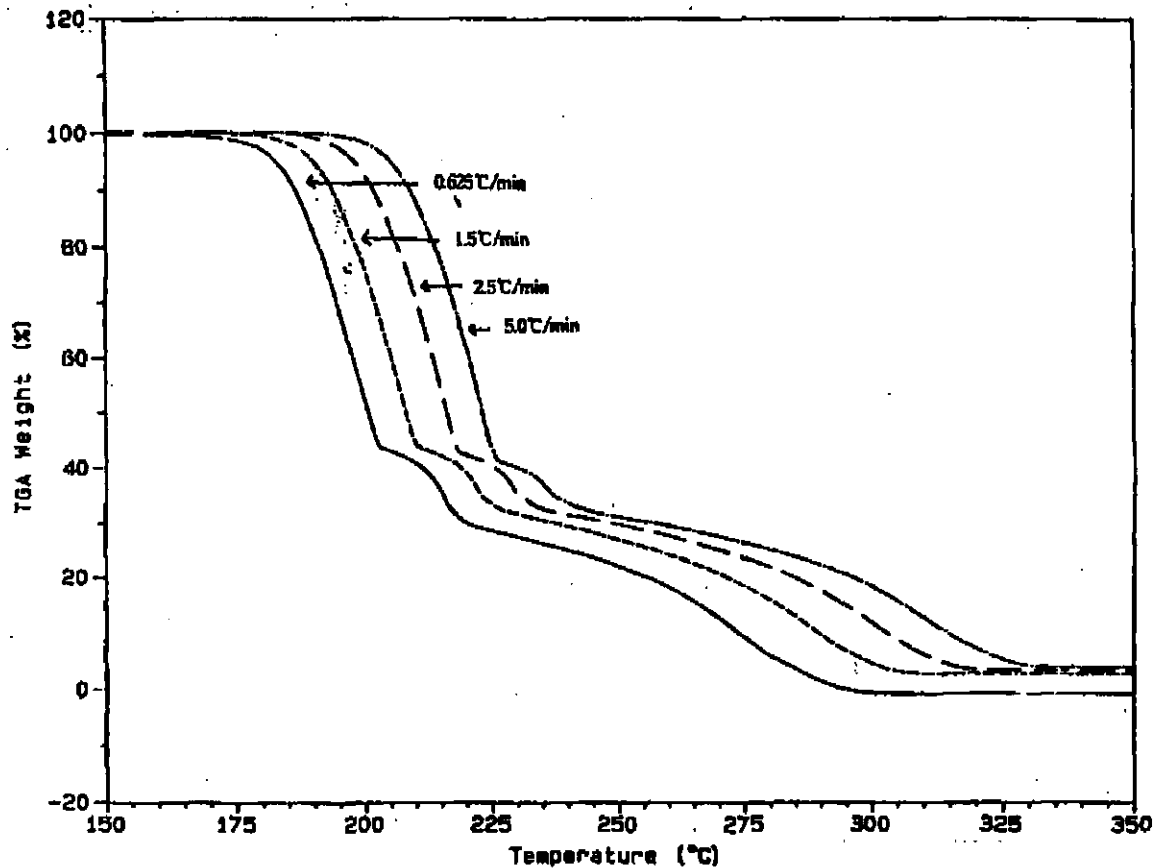
[그림 3-39]로부터 승온속도가 3°C/min을 넘으면 열발생량이 변하지 않은 것으로 보아, 승온속도 3°C/min 이상에서는 분해열에 영향을 주지 않은 것으로 알려졌다.

DSC실험에서, 대부분의 경우 승온속도를 5°C/min로 하여 사용하는 것은 이와 같은 이유 때문이다. DPT의 발생열이 작은 승온속도일 때 작은 값을 갖는 것은 큰 승온속도의 경우에 비하여, 그 분자구조가 다르게 되기 때문에 있는 것으로 생각된다.

이와 같은 것은 가압 TG곡선으로부터도 알 수 있는데, 승온속도가 작을 때 격렬한 분해가 일어나기 전 초기에 완만한 분해가 많이 일어나고 있다. 이 초기의 완만한 분해에 있어서는 그 분해형성물이 급격한 분해가 생긴 때의 것과 다르게 되는 것으로 추정된다. 이와같이 승온속도를 특별히 작게 하면 공기중에서도 격렬한 분해를 일으킬 수 있게 된다.

[그림 3-40]은 TGA를 이용한 열분해시 ADCA(7 μ m)의 열분해곡선을 나타낸 그림이

다. [그림 3-40]에서 알수 있는 것은 승온속도가 커질수록 분해개시온도는 더 고온 쪽으로 이동하고 1차 분해율은 조금씩 증가한다.



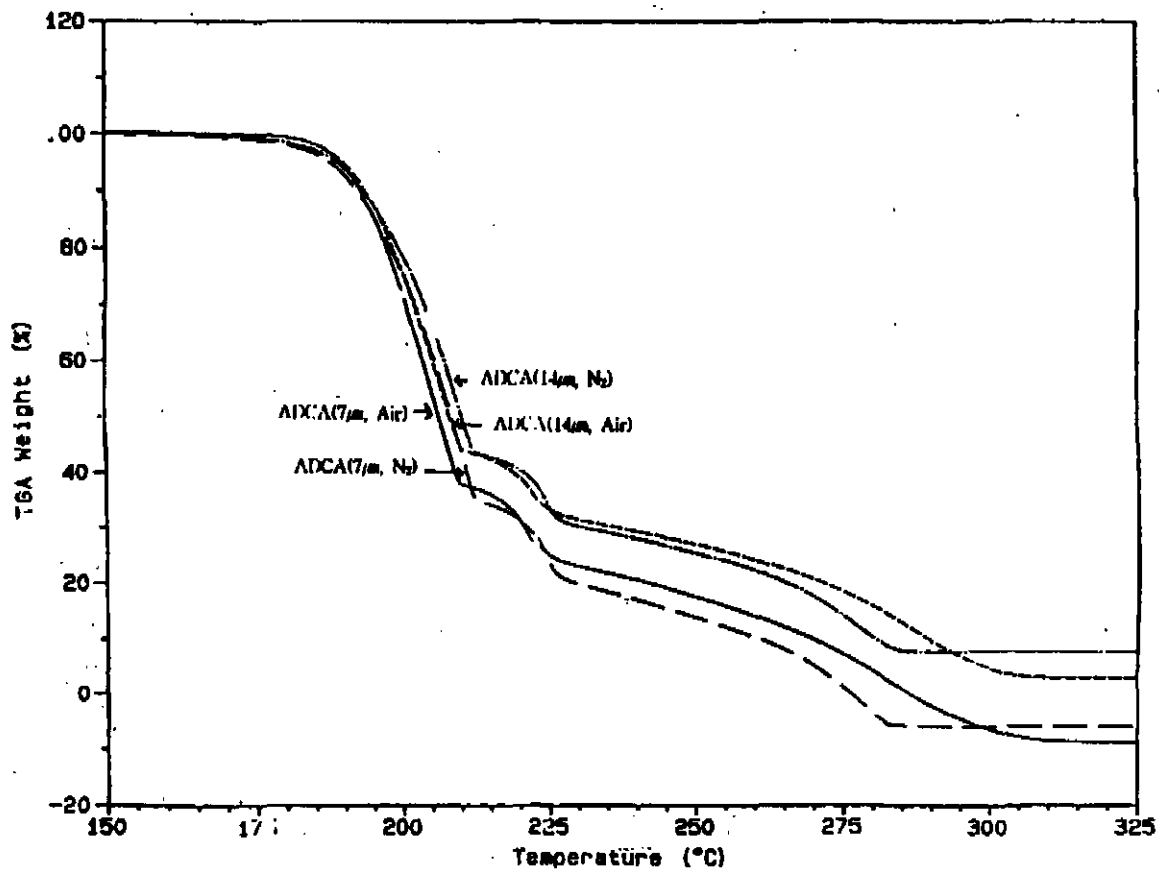
[그림 3-40] ADCA(7 μ m) 열분해시 승온속도변화에 따른 열분해곡선의 영향곡선

1차 분해시 56~64%, 2차분해시 72~76%, 3차분해시 80~100% 분해된다. 0.625°C 일 때, 가장 낮은 온도(약 295°C)에서 90% 분해율로 분해가 종료되고, 1.25°C/min일 때, 310°C부근에서 분해율 100%로 분해가 종료된다. 2.5°C/min, 5.0°C/min인 경우, 340°C 부근에서 분해율 90%로 가장 고온에서 분해가 종료된다. 이와같은 경향은 공기중에서도 비슷하게 나타나는데, 승온속도가 클수록 발열개시온도나 종료온도 모두

고온쪽으로 이동한다. 또한 승온속도가 가장 낮은 $0.625^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 인 경우, 개시온도도 가장 낮고, 분해종료온도도 가장 낮았으며 분해율은 100%였다.

(2) 시료입자크기 및 분위기기체 영향

TG열분해시, 시료입자의 크기가 1atm의 공기나 질소기체를 $70\text{ml}/\text{min}$ 속도로 흘러 보냈을 때, 분해개시온도나 분해곡선에 어떠한 영향을 미치는가를 알아 보고자 ADCA($7\mu\text{m}$, $14\mu\text{m}$)로 실험한 결과가 [그림 3-41]에 나타나 있다.



[그림 3-41] ADCA의 시료입자크기 및 분위기기체 변화에 따른 열분해 곡선

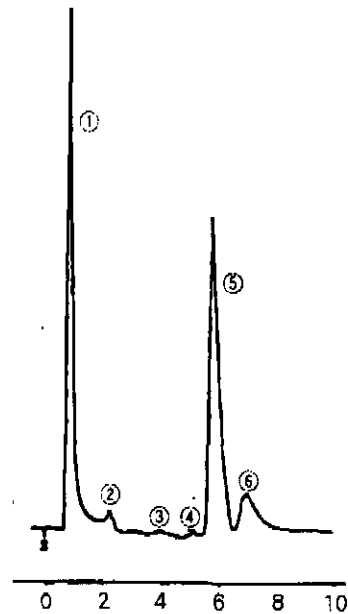
[그림 3-41]에서 ADCA($7\mu\text{m}$, 공기)와 ADCA($14\mu\text{m}$, 공기)를 비교해 보면, 분해개시 온도는 비슷하나 온도가 증가할수록 두곡선의 차이는 점점 커지다가 2차분해 종료온도인 225°C 부근에서 분해종료온도인 280°C 부근까지는 분해곡선이 평행선으로 이어졌다. 이는 같은 분위기기체(공기), 승온속도 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 시료량 11.0mg 등 모든 조건은 같고 시료 입자크기만 $7\mu\text{m}$, $14\mu\text{m}$ 로 다른 경우의 그림으로 입자의 크기가 클수록 동일한 온도에서 분해율은 떨어진다는 것을 보여주고 있다.

이와 같은 경향은 분위기기체가 질소인 경우도 공기일때와 같은 경향을 나타내고 있다. 그러므로, 모든조건이 같다면 분위기기체가 공기이든 불활성기체인 질소이든 상관없이 입자의 크기가 다르면 입자의 크기가 작을수록(미세한 분말일수록) 낮은 온도에서 분해가 완료되며, 같은 온도에서의 분해율도 작은 입도의 경우가 더 크다. 같은 입자의 크기하에서 분위기기체의 변화에 대한 분해개시온도, 분해종료온도 등에 대한 영향을 살펴보면 ADCA($7\mu\text{m}$, 공기)와 ADCA($7\mu\text{m}$, 질소)는 1차분해 종료까지 분위기기체가 질소인 경우 공기보다 분해율이 약간 작았으나, 1차 분해후 2차분해종료 사이는 분해곡선이 서로 교차되어 질소일때가 공기일때보다 분해율이 더 커졌다. 이후 질소일 경우 공기일 때 보다 분해종료온도가 훨씬 낮아 280°C 완전분해가 되었고, 공기인 경우 305°C 부근에서 종료되어 질소인 경우보다 25°C 높은 온도에 분해가 종료되었다. 이와 같은 경향은 $14\mu\text{m}$ ADCA의 경우도 비슷한 경향을 나타내었다.

(3) 분해가스

이번실험에 사용한 7종의 발포제는 열분해시 주로 질소(N_2)나 이산화탄소(CO_2) 기체를 방출하는 것으로 생각되어 이를 확인하고자 했으나, 본 연구실이 보유중인 TG-Mass의 실험중간 이상작동으로 인하여 완성치 못하여 앞에서도 언급한 일본의 S.Morisaki⁷⁾의 연구결과를 요약하여 기술하였다.

[그림 3-42]는 S.Morisakis⁷⁾가 DPT를 고주파 유도가열로 썰서 헬륨(He)중에서 3초간 분해시켜 가스크로마토그래프(G.C)로 분석한 것이다. 각각의 피크 성분가스를 시험했을 때 DPT는 467℃에서 분해되었고 피크 ①은 질량수 $m/e=28$ 이 대부분이었고, 이는 전부 질소($m/e=28$)로 알려졌다.



[그림 3-42] DPT의 헬륨(He) 분위기기체 속에서 분해가스 크로마토그래프

피크 ②는 $m/e=44$ 로 이산화질소(N_2O)로 생각된다. ③,④는 불명확하고 피크 ⑤는 $m/e=17$ 로 암모니아(NH_3)일 가능성이 크다. 또한 피크 ⑥은 $m/e=29.30$ 이 많아 포름알데히드($HCHO$)로 생각된다.

여 백

제 4 장 연구 종합결과

화학공장에서 주로 사용되고 있는 각종 화학물질은 물질 그 자체가 어떤 조건하에 놓여 있던간에 위험할 수도 있고 안전할 수도 있다. 즉, 보통의 여건(상온, 상압)에서는 안전하고 위험성은 없으나 물질주위 온도가 올라간다는지 물리적인 충격을 받았다는지 하면 위험성이 증가되어 화재·폭발을 일으키는 것이 있다. 따라서 각 사업장에서 사용되고 있는 물질이 안전한 물질인지 위험한 물질인지는 그 물질의 근본적인 성질을 알지 않으면 모른다. 즉, 어느물질은 200℃까지 가열해도 안전하고 또다른 물질은 100℃도 안되어서 발화되거나 폭발되는 것이 있다. 그러므로, 각 사업장에서는 사용하는 물질에 대한 정확한 위험성 평가자료가 있어야 하고, 그것에 의해 각종 설비가 갖추어지고 만약의 경우에 대비한 모든 안전대책이 수립되어야 한다.

화학물질의 위험성은 크게 4가지로 분류되는데 열발화 분해위험성, 착화·연소 위험성, 충격위험성, 반응위험성이다. 이와 같은 위험성을 평가하기 위해 필요한 즉 측정해야할 평가인자는 열발화, 분해위험성인 경우, 발열개시온도, 분해개시온도, 발화온도 등을 측정하여 화학물질의 감도를 평가하고, 분해열, 연소열, 단열온도상승, 최대반응온도, 압력발생속도, 분해, 연소속도 등을 측정하여 위력을 평가할 수 있다. 위에서와 같이 4가지로 분류된 위험성을 평가할 수 있는 인자를 모두 측정하여 물질에 대한 위험성을 평가해야 하는 것이다.

또한, 화학물질의 국내·외로 운송되는 경우, 그 물질에 대한 MSDS(물질안전보건 데이터 시트)는 물론, 위험성 평가자료를 첨부해야만 수출이 허용되는 경향이 있다. 따라서 화학물질에 대한 안전성 및 위험성에 대한 자료개발은 필수적이라 할

수 있다.

본 연구에서는 물질에 대한 4가지 위험성중 열분해, 발화위험성을 평가할 수 있는 인자와 감도를 우리 연구원이 보유하고 있는 가속속도열량계(ARC), 열분석기(DSC, PDSC, TGA)와 같은 연구장비를 이용하여 실험을 수행했다. 위험성 평가 실험에 사용된 물질은 (주)○○에서 생산 혹은 수입하여 국내는 물론 외국으로 수출되고 있는 7종의 발포제(이중 2물질은 시험의뢰 받은 물질)에 대하여 연구실험을 수행하였는 바, 그 결과는 다음과 같다. 7종의 발포제에 대한 물리, 화학적인 성질 및 기타 자료는 <표2-2>, <표2-3>을 참고하시면 도움이 될 것입니다.

1. ARC에 의한 위험성

ADCA(7 μ m)등 7종의 발포제에 대한 실험결과중 요약분은 <표4-1>에 나타냈고, 자세한 데이터는 부록(I-1-가.~I-7)에 실었다. ADCA는 입자의 크기(입도)가 6.1~7.1 μ m, 16~18 μ m 두 종류이어서 입자의 크기, 시료의 무게, 초기설정온도(반응 시작온도), Slope, Sensitivity차이 등이 측정결과에 미치는 영향 등에 관하여 조사하였다. 또한 측정결과중 일본의 S.Morisaki⁷⁾ 데이터와 비교 가능한 것은 같이 실었다. 시료량, 시료용기, 초기온도 등은 S.Morisaki의 데이터와 비교하기 위해 S.Morisaki와 같이 하였으나, ARC실험에서 매우 중요한 파라메타인 Slope Sensitivity 및 시료입자의 크기에 대한 언급이 없어 정확한 데이터 비교는 어렵다.

가. <표4-1>에서 발열개시온도를 보면 ADCA(14 μ m), TSH가 가장 낮은 100℃ 부근에서 발열이 시작되었고, OBSH가 130℃부근, ADCA(7 μ m)가 150℃부근, 그리고 DPT, TSS, 5-PT 등은 200℃이상의 온도에서 발열이 개시되

었다. 발열개시온도만으로 볼때는 입도 14 μ m ADCA와 TSH가 가장 낮은 온도에서 발열이 시작되므로 7종중 가장 위험하다고 생각할 수 있다.

나. 단열 도달온도 즉, 분해가 시작되면서 발생된 열(자기발열)에 의해 온도가 상승되기 시작하여 자기발열이 끝났을 때(분해완료)의 온도는 5-PT가 293.8℃로 가장 높았다. 단열최고 도달온도, 즉 자기발열속도(분해에 의한 열발생속도, SHR)가 최대가 되는 온도도 5-PT가 256.9℃로서 가장 높았다. 5-PT는 비교적 높은 온도에서 반응속도(열분해 속도)가 최대에 이르므로 최대반응속도가 비교적 낮은 온도에서 일어나는 ADCA(14 μ m), TSH(129.6℃)보다는 열분해 위험성이 적다고 볼 수 있다.

다. 단열 온도상승(단열도달온도-발열개시온도), 즉 자기발열에 의해 상승된 온도(δT_{ab})를 보면, OBSH가 6분 28초 동안 발열이 지속되어 120.8℃ 상승되어 평균 온도상승속도는 평균($\frac{dT}{dt}$)는 18.67℃/min 이었다. 그러나 5-PT는 2분 48초동안 발열이 지속되어 73.93℃증가되어 자기발열에 의해 상승된 온도의 평균 발열속도($\frac{dT}{dt}$)는 26.4℃이었다. OBSH는 자기발열에 의해 상승된 온도는 크나 단위시간당 상승된 온도는 5-PT가 더 크므로 단위시간당 발열속도만 고려하면 OBSH보다는 5-PT가 더 위험하다고 볼 수 있다.

<표4-1> 발포제 ARC 측정결과

일련 번호	실 험 조 건						측 정 결 과					
	물질명	입도 (μ m)	시료량 (g)	시료 용기	초기설정 온도 (℃)	Slope Sensitivity (℃/min)	발열개시 온도 (℃)	단열도달 온도 (℃)	단열온도 상승 (℃)	단열최고 도달온도(℃)	단열최고 도달압력(psi)	최대자기발열 속도(℃/min)
1 - 가	ADCA	6.1 ~ 7.1	1.08	Hast-C	50	0.02	151.36	244.91	93.55	220.42	1,443.90	703.50
- 나		"	1.08	"	50	0.01	151.55	243.71	92.16	218.82	1,436.50	660.16
- 다		"	1.34	"	70	0.02	175.46	252.09	76.63	217.39	1,341.70	497.50
- 라		"	1.34	"	70	0.01	174.89	263.70	88.81	240.55	1,594.50	399.50
2 - 가	ADCA	16 ~ 18	1.08	"	50	0.02	101.13	215.59	114.4	186.57	953.60	237.33
- 나		"	1.08	"	50	0.01	101.27	219.36	117.88	193.54	979.20	320.16
- 다		"	1.34	"	70	0.02	121.54	228.60	107.06	185.86	1,341.00	625.50
- 라		"	1.34	"	70	0.01	136.32	232.24	95.92	206.60	1,531.40	474.86
	ADCA	-	1.08	"	50	-	110.9	184.5	63.6		83.9(kg/cm ²)	-
	(일본)	-	1.34	"	70	-	151.2	241.6	90.4		49.5(kg/cm ²)	-
	(Ar)											

* 위험성평가에 쓰이는 용어들은 부록 I-7 뒷편 참조.

다음페이지 계속 ..

일련 번호	실 험 조 건						측 정 결 과					
	물질명	입도 (μ m)	시료량 (g)	시료 용기	초기설정 온도 (°C)	Slope Sensitivity (°C/min)	발열개시 온도 (°C)	단열도달 온도 (°C)	단열온도 상승 (°C)	단열최고 도달온도(°C)	단열최고 도달압력(psi)	최대자기발열 속도(°C/min)
3	DPT	17 ~ 24	1.06	Hast C	50	0.02	201.97	251.16	49.19	211.79	1,413.60	419.00
	(일본)	-	1.06	"	50	-	130.60	246.10	115.50	-	172.0(kg/cm ²)	-
4	TSH	6 ~ 9	1.16	"	50	0.02	101.64	171.11	69.47	129.62	455.50	449.50
	(일본)	-	1.16	"	50	-	106.3	198.20	91.90	-	37.1(kg/cm ²)	-
5	TSS	13 ~ 16	1.02	"	50	0.02	201.46	237.80	36.34	213.86	573.40	173.50
6	5-PT	-	1.00	"	50	0.02	219.86	293.79	73.93	256.92	525.20	562.00
7	OBSH	17 ~ 19	1.37	Titanium	90	0.02	133.10	264.10	120.79	229.54	732.30	880.00
	(일본)	-	1.37	"	80	-	96.3	221.40	125.10	-	47.2(kg/cm ²)	-

* 분위기 기체 : 공기(Air)

라. 단열 최고도달온도(T_{max}), 즉 단열하에서 발포제가 열분해되었을 때 열분해속도가 최대가 되는 온도(열분해로 인한 자기발열속도가 최대가 되는 온도)는 5-PT로서 229.5°C 이다. 또한 이때의 최대 자기발열속도는 $562.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로서 OBSH($880^{\circ}\text{C}/\text{min}$)나 ADCA(1-가, $703.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)보다 작았고, 단열 최고도달압력 또한 525.2psi 로서 ADCA(2-라, $1,531.4\text{psi}$), ADCA(1-라, $1,443.9\text{psi}$)보다 작았다.

마. <표4-1>과 별표 I 에 나와있는 ARC데이터를 참고하여 생각할 수 있는 평가인자는 발열이 시작(T_0)되어 최고도달속도에 이르기까지 걸린시간(Δt)과 온도(ΔT), 압력(Δp)과의 관계이다.

$$\text{즉, } \Delta t = t_{max} - t_0, \quad \Delta T = T_{max} - T_0, \quad \Delta p = P_{max} - P_0$$

여기에서 T_{max} : 최대반응속도에서의 온도.

P_{max} : 최대반응속도에서의 압력.

t_{max} : 최대반응속도에 이르기까지 시간.

T_0, P_0, t_0 : 발열개시온도 및 압력, 시간.

$\frac{\Delta T}{\Delta t}$: 발열이 시작되어 최고발열속도(반응속도)에 이르는 구간에서의 단위시간당 평균온도상승 속도

$\frac{\Delta P}{\Delta t}$: 발열이 시작되어 최고압력(자기발열속도가 최대가 되는)에 이르는 구간에서의 단위시간당 평균압력상승 속도

<표 4-2> 단위시간에 대한 온도 및 압력상승 속도표

순 위	$(T_{\max}-T_o)$ $\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$(P_{\max}-P_o)$ $\Delta P(\text{psi})$	$t_{\max}-t_o$ $\Delta t(\text{min})$	$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\frac{\Delta P}{\Delta t}$ (psi/min)	비 고
ADCA 1-가	69.04	1,123.6	190.95 (154.0)	0.36	5.88	
1-나	67.27	1,412.7	118.82 (95.08)	0.57	11.89	
1-다	41.93	1,299.7	3.70 (3.08)	11.33	351.27	
1-라	65.66	1,555.4	4.09 (3.41)	16.05	380.29	
2-가	85.44	931.0	702.9 (369.94)	0.12	1.32	
2-나	92.27	958.4	1,089.8 (567.60)	0.08	0.88	
2-다	64.32	1,316.4	360.8 (208.55)	0.18	3.65	
2-라	70.28	1,501.7	153 (88.11)	0.46	9.82	
3. DPT	9.82	1,391.7	24 (16.39)	0.83	58.0	
4. TSH	27.98	455.5	152 (103.95)	0.18	3.0	
5. TSS	12.4	535.7	17.5 (14.22)	1.41	30.6	
6. 5-PT	37.06	402.1	2.8 (1.88)	13.24	143.3	
7. OBSH	96.23	689.4	6.5 (5.78)	14.8	106.1	

(): 열보정계수 (ϕ)로 보정한 값(부록 I-7 참조)

<표4-2>를 보면 발열이 시작되어 최고자기 발열(반응)속도에 이르는 구간에서 단위시간당 평균온도상승 속도는 ADCA(1-라), OBSH, 5-PT등이 16.05, 14.8, 13.24℃/min를 나타내어 $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ 데이터만 비교한다면 ADCA(1-라)가 시간당 가장 많은 열을 방출하여 위험하지만 발열개시온도를 보면 OBSH, ADCA(1-라), 5-PT 순으로 OBSH가 133℃로서 가장 낮아 위험하다. 단위시간당 압력상승속도는 ADCA(1-라), ADCA(1-다), 5-PT 등이 상대적으로 높게 나타났다.

바. ADCA는 <표4-2>에도 볼수 있듯이 입도가 7 μ m, 14 μ m 두 종류에 대해서 조건변화시켜 가면서 실험해 보았다. 즉, 시료량 변화(1.08, 1.34g), 초기설정온도(반응시작온도, 50℃, 70℃), Slope Sensitivity(0.01, 0.02℃/min), 시료입도(7, 14 μ m) 등이다. 이 실험을 통해서 시료입도 차이효과, 시료무게 효과, Slope Sensitivity차이 효과 등을 알 수 있다.

<표4-1>, <표4-2>를 살펴보면 ADCA (1-가)와 ADCA(2-가), ADCA(1-나)와 ADCA(2-나), ... 등은 시료입도 효과를 나타내준다. 대응되는 조건과 비교하면 시료입자가 작은쪽(더 미세한 분말, 7 μ m)이 발열개시온도나 단열도달온도 등 데이터가 더 높은 온도에서 나타난다.

사. 7 μ m ADCA와 14 μ m ADCA의 $\frac{\Delta T}{\Delta t}$, $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ 를 비교해 보면 대체적으로 7

μ m ADCA일 때의 $\frac{\Delta T}{\Delta t}$, $\frac{\Delta P}{\Delta t}$ 가 14 μ m ADCA 일때 보다 크다. 즉,

ADCA의 분해에 의하여 발열이 시작되어 최고 자기발열속도를 나타내는 구간에서 발열에 의한 단위시간당 상승되는 평균온도가 같은 조건하에서

14 μ m일 때 보다 7 μ m일 때가 더 크다. 또한 이 구간에서 단위시간당 압력 상승속도 또한 14 μ m일 때 보다 7 μ m일 때 더 크다. 그러므로 ADCA의 경우, 입도가 작을수록 동일한 조건하에 놓여있어도 더 위험하다.

아. ADCA에서 가)와 나), 다)와 라)는 시료입도, 무게, 반응시작온도 등은 모두 같은 조건이나 Slope Sensitivity만 0.02℃/min, 0.01℃/min으로 다른 경우이다. <표 4-1,2>와 <별표 1>의 데이터를 볼 때 Slope Sensitivity는 위와같은 평가인자를 측정시 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

자. ADCA에서 1-가와 1-다, 2-가와 2-나는 입자크기와 Slope Sensitivity는 같고 시료무게와 반응시작온도는 다른 경우의 데이터이다. 발열개시온도를 보면 7 μ m, 14 μ m ADCA 모두 시료무게가 1.34g일때가 1.08g일 때 보다 약 20℃정도 높게 나타나 있는데, 이는 시료무게 차이 영향이라기 보다는 반응시작온도의 차이라고 생각된다. 따라서 시료무게는 발열개시온도에 크게 영향을 미치지 않는다고 생각할 수 있다. $\frac{\Delta T}{\Delta t}, \frac{\Delta P}{\Delta t}$ 는 시료량이 1.08g일 때 보다 1.34g일때 더 큰데, 이는 시료량의 증가에 따른 영향이라고 생각된다.

차. 위와 같은 결과를 종합하여 볼 때, 같은 발포제의 경우 시료의 입도가 작을수록, 시료량이 많을수록 동일한 조건하에서 열분해될 때 $\frac{\Delta T}{\Delta t}, \frac{\Delta P}{\Delta t}$ 가 더 크게 나타나 더 위험하다고 볼수 있다.

카. <표4-3>은 7종의 발포제에 대한 발열구간내에서의 분해열 및 활성화에너지를 나타낸 것이다. 이 반응은 자기분해발열에 의한 온도상승이므로 활성화에너지 구할 때 반응차수는 0차반응(0 order reaction)으로하여 구했다. 단열조건하에서 분해열은 ADCA(7 μ m), OSH, ADCA(14 μ m), 5-PT 등이 450~900cal/g로서 비교적 크게 나타났다. 활성화에너지(Ea)는 TSS, ADCA(7 μ m)일 때 가장 크게 나타났다.

<표 4-3> ARC측정에 의한 분해열 및 활성화에너지

물질명	분해열 (kcal/g)	활성화에너지	발열구간(℃)		단열온도상승 (ΔT)(℃)	비고
			개시온도	종료온도		
ADCA* (7 μ m)	0.887	26.56 $\pm$ 3.77	151.36	244.91	93.55 (116.0)***	
ADCA** (14 μ m)	0.458	23.21 $\pm$ 1.53	101.13	215.59	114.4 (217.36)	
DPT	0.313	9.04 $\pm$ 26.94	201.97	251.16	49.19 (71.33)	
TSH	0.391	24.12 $\pm$ 4.25	101.64	171.11	69.47 (101.43)	
TSS	0.390	28.71 $\pm$ 17.16	201.46	237.80	36.34 (44.70)	
5-PT	0.450	8.16 $\pm$ 34.11	219.86	293.79	73.93 (110.16)	
OSH	0.560	13.00 $\pm$ 5.36	133.31	264.50	130.79 (146.48)	

* 활성화에너지 (Ea) : 0차반응

** 반응조건 : 시료무게 1.08g, 반응시작온도 50℃, Slope Sensitivity 0.02℃/min

*** ()는 열보정계수(ϕ)로 보정한 값임(부록 I-7 뒤편 참조).

2. DSC, PDSC에 의한 위험성 평가

7종의 발포제에 대해서 발열개시온도 및 분해열 등에 미치는 압력의 영향, 승온속도의 영향, 분위기기체의 영향, 시료량의 영향, 시료입자 크기영향 등에 관하여 조건을 변화시켜가면서 위험성평가 실험을 하였다.

가. 발열개시온도 및 분해열 측정

7종의 발포제에 대하여 분위기기체(질소, 공기) 압력 100, 200psi하에서 분해열을 측정하였고, 상온상압의 분위기기체(질소, 공기)중에서 발열개시온도를 측정하였다 <표3-1>. 7종의 발포제는 140~260℃의 범위에서 발열적인 분해가 진행된다. 또한 분위기기체가 공기일 때 DSC곡선의 모양은 질소중의 것보다 더 크게 나타난다(부록Ⅲ 참조). DPT는 대기압공기중에서 약 500cal/g정도인 점을 고려하면 DPT는 폭발시 상당한 위력을 나타낼 것으로 추정된다.

나. 압력영향

ADCA는 대기압공기중에서 서서히 가열하면 190~220℃부근에서 완만한 발열을 나타낸다(부록Ⅲ 참조). 질소기체의 압력을 증가시키면 피크가 커지면서 발열개시온도가 저온부로 이동한다. 이와같은 예는 DPT의 경우에서도 볼수 있는데, 이는 분해열이 분위기기체의 압력에 의존한다는 “분해열의 압력의존성”을 나타내는데 이러한 분해열의 압력 의존성은 발포제의 분자구조의 차이에서 나온 결과이다.

다. 승온속도의 영향

입도 7 μ m ADCA 0.4~0.5mg을 분위기기체 질소(1 atm)하에서 승온속도(2.5, 5.0,

10.0℃/min)에 대한 영향을 실험한 결과(부록Ⅱ 참조), 승온속도가 증가할수록 발열개시온도는 보다 고온으로 이동하고 입도가 7 μ m일때가 14 μ m일 때 보다 좀더 고온부로 이동한다.

라. 분위기기체의 영향

입도 14 μ m ADCA 0.5mg을 승온속도 5℃/min, 1atm 분위기기체(질소, 공기)하에서 발열량, 발열개시온도를 측정하였을 때, 분위기기체의 종류에 관계없이 발열량, 발열개시온도는 저도 비슷하였다.

마. 시료량 영향

7 μ m ADCA의 시료량을 0.5, 1.0, 2.0mg으로하여 승온속도 5℃, 분위기기체(공기, 1atm)하에서 시료량변화에 대한 발열량 및 발열개시온도의 변화를 측정하였을 때, 발열량은 시료량이 증가할수록 커지고 발열개시온도는 변화가 없었다.

바. 시료입자의 크기영향

7 μ m, 14 μ m ADCA를 1atm 분위기기체(질소, 공기), 승온속도 5℃/min, 시료량 0.5mg으로 하였을 때, DSC곡선으로 알 수 있는 것은 분위기기체가 공기일 때 동일한 조건하에서 ADCA 시료입자의 크기가 14 μ m일 때 보다 7 μ m일 때 발열량은 커지나 발열개시온도, 발열최고온도등은 차이가 없었다.

분위기체가 질소일때는 발열량, 발열개시온도등은 시료입자의 크기에 관계없이 모두 같았다. 즉, 분위기기체가 공기일때만 발열량은 시료입자의 크기가 작을수록 커진다.

사. <표 4-4>는 ARC 및 DSC로 측정한 발포제의 발열개시온도 및 발열량을 비교한 표이다. 대체적으로 ARC의 경우가 DSC에 의해 측정된 발열량보다 크고 발열개시온도는 ARC로 측정한 값이 DSC값보다 낮은 온도로 나타난다.

<표 4-4> 발열개시온도 및 발열량 비교

물질명 (입도, μm)	A R C		D S C		비고
	발열개시 온도($^{\circ}\text{C}$)	발열량 (cal/g)	발열개시 온도($^{\circ}\text{C}$)	발열량 (cal/g)	
ADCA* (6.1~7.2)	151.36	887.0	202.5	298.4	
ADCA (16~18)	101.13	458.0	201.8	175.0	
DPT (17~24)	201.97	313.0	204.47	482.1	
TSH (6~9)	101.64	391.0	142.44	253.8	
TSS (10~20)	201.46	340.0	242.31	51.1	
5-PT	219.86	450.0	245.92	1.9	
OBSH (17~19)	133.10	560.0	161.72	160.3	

* ADCA: 시료무게 1.08g, slope sensi 0.02 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 반응시작온도 50 $^{\circ}\text{C}$

** 분위기기체: 공기

3. TGA에 의한 발포제 위험성 평가

가. 승온속도의 영향

열분석법에 의해 여러 가지 열적데이터를 구할 때, 물질의 구조가 승온속도에 따라 영향을 받기 때문에 승온속도에 유의해야 한다.

일본의 S.Morisaki⁷⁾의 연구결과를 보면, DPT 열분해시 승온속도가 3℃/min 이하일 때 격렬하게 분해하며 열발열량이 증가하고 3℃/min을 넘으면 변하지 않는 것을 알수 있다.

본 연구실험에서도 승온속도가 커질수록 분해온도 및 분해종료온도(부록Ⅳ 참조)는 고온부로 이동하며, 또한 잔류물의 량도 증가한다. 승온속도가 0.625℃/min 일 때 가장 낮은 온도(295℃)에서 100% 분해율로 종료되나, 5.0℃/min일 때, 340℃부근에서 분해율 90%로 종료된다.

나. 시료입자 크기 및 분위기기체 영향

ADCA의 입자크기(7μm, 14μm)와 분위기기체(질소, 공기)만 다르게 모든 조건은 같게하여 TGA를 이용한 열분해실험을 했을 때, 모든조건이 같다면 분위기기체에 관계없이 입자의 크기가 다르면 입자의 크기가 작을수록 낮은 온도에서 분해가 완료된다. 즉, 분해속도는 동일한 조건이라면 분위기기체에 관계없이 ADCA시료의 입자가 작을수록 분해속도가 커진다.

위와같은 사실을 종합하여 볼 때, 시료의 입자의 크기가 작을수록 발열량, 분해개시온도 등이 더 많고 낮게 나타나 위험성이 증대된다는 것이다.

제 5 장 결 론

7종의 발포제에 대하여, 가속속도열량계(ARC), 가압 시차주사열량계(PDSC) 및 열중량분석기(TGA)등을 써서 이들의 위험성을 평가 시험했다. 발포제중에서 열적으로 불안정한 물질은 가열의 속도나 분위기기체의 압력에 의해 상당한 차이가 나는 분해 메카니즘(Mechanism)을 나타내는데, 따라서 그 위험성에도 차이가 있는 것으로 생각된다. 특히 대기압하에서 가열하면, 중발이나 승화가 일어나 본래의 위험성이 감추어지는 경우가 있다. 따라서, 가압분위기 중에서 불안정성 물질을 가열해서 중발 등을 알아내는 것은 의미가 있는 것으로 생각된다.

본 연구에 사용된 7종의 발포제는 질소(N_2) 또는 공기(Air)하에서는 분해개시온도가 낮아지거나 또는 분해시 발열도 증가하는 경향이 있는 것이 확인됐다. 또한 같은 발포제라도 시료입자가 작을수록 더 낮은온도에서 분해가 개시된다는 사실도 확인되었다. 따라서, DPT와 같은 발포제가 밀폐용기중에서 흡열 등에 의해 온도가 상승되어 급격한 분해가 발생될 수 있다. 1979년 일본 고오베항구에서 발생한 DPT 폭발사고의 원인에도 이와같은 DPT의 특성에 기인한 것으로 생각된다.

시차주사열량계(DSC) 실험에서, DSC곡선의 면적이 크면 분해열이 크고 위험성도 커진다. 또한 그 모양에도 유의할 필요가 있다. 즉, DPT와 같이 분해온도가 높아도 일단 분해가 일어나면, 급격한 발열을 하는 물질은 그 위험성이 크고, 취급시에도 충분히 주의할 필요가 있다. 또한 용해와 동시에 급격한 발열분해가 일어나는 물질도 위험성이 큰 물질로 생각하는 것이 좋다.

열중량(TGA)실험에 있어서는 발포제의 분해개시온도나 분해속도, 잔류량이 보다 명확하게 파악하는 것이 가능하다. 또한 같은 발포제라도 입자크기가 작을수

록 즉, 입자의 크기가 더 미세할수록 더 낮은 온도에서 더 빠른 분해속도로 분해가 일어난다는 사실을 유의해야 한다.

국내 대부분의 PVC 가공업체에서 사용되고 있는 발포제의 종류중 가장 많이 사용되고 있고, 일부 수출되고 있는 물질에 대한 위험성평가 연구를 했다. 이들 사업장에서, 이 연구결과가 널리 활용되어 발포제로 인한 화재·폭발사고 예방에 활용은 물론, 해외수출시 발포제 위험성 평가에 대한 첨부자료로서 활용할 수 있게 되길 바란다.

참 고 문 헌

- 1) *R.A. Reed* : *Plastics Progress* 1955, London, 1955, p. 51.
- 2) *H. Piechota, H. Rohr* : *Integralschaumstoffe*, Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna, 1975.
- 3) Clark-Cooper Corp., Cinnaminson, N.J., USA, Technical Bulletin MP-442 "Chemair"
- 4) *European Plastics News* 4 (1977) 7, pp. 17/18.
- 5) *Kunststoffe* 66 (1976) p. 404.
- 6) 김관웅 : KISCO, 안전연구원, 화안연 96-3-11 "혼합위험물질의 열분해 특성에 관한 연구. (1996)
- 7) S.Morisaki : *Thermal Stability and Decomposition Hazard of Sponge Blowing Agent RIIS-TN-81-1* 1981).
- 8) PDSC : *ARC Experimental Manual*, Columbia Scientific Inc. (1991).
- 9) *Kunststoffe* 67 (1977) pp. 503/505.
- 10) *W. Fillmann* : *Kunststoffe* 67 (1977) pp. 370/373.
- 11) *H. Eckardt* : *Kunststoffe-Plastics* 23 (1976) 10, pp. 28/35.
- 12) *A. Splichal* : *Kunststoffe-Plastics* 23 (1976) 8, pp. 13/17.
- 13) *K. Morwald* : *Plastverarbeiter* 28 (1977) pp. 305/310, 7, pp. 354/356 and 8, pp. 405/408.
- 14) Celogen Blowing Agents, Bulletin No. ASP-3917, Uniroyal Chemical, Div. of Uniroyal, Inc., Naugatuck, Conn./USA.

- 15) *R.A.Reed* : British Plastics 33 (1960) p. 469.
- 16) *H. R. Lasman* : Modern Plastics Encyclopedia (1966) pp. 394/402.
- 17) *P. Geisbusch* : Experimental thesis at the IKV, archive no. SA 74/49(1974), Aachen Technical University.
- 18) Technical Bulletin OOR-03-0274, Stepan Chemical Co., National Polychemicals Div., Inc., Wilmington, Mass./USA.
- 19) US Pat. 3725321, Can Pat 987450.
- 20) German Pat. 1252891.
- 21) *W.Cohnen* : Kunststoff-J. 9 (1975) pp. 34/35.
- 22) 神戸市水上消防署 火災 vol.29 No.5(1980) 20
- 23) "Sponge blowing agents, Proposal Transmitted by the Rapporteur from the Federal Republic of Germany", Committee of experts on the transport of dangerous goods, United Nations, 1978
- 24) "Explosive and burning properties of sponge blowing agents", OECD-IGUS paper no. 129, Bundesanstalt für Materialprüfung, Unter den Eichen 87, 1 Berlin 45, FRG.
- 25) S. Morisaki, Thermochim. Acta, 12, 239(1975)
- 26) C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci., 6, 639(1962)
- 27) T. Ozawa, Bull.Chem. Soc. Japan, 38, 1881(1965)
- 28) H. E. Kissinger, Anal.Chem. 29, 1702(1957)
- 29) S. Morisaki, Thermochim.Acta, 25, 171(1978)

부 록

I. 발포제의 ARC 데이터.

II. 발포제의 승온속도, 시료량 및 분위기기체(공기, 질소) 변화에 따른 DSC 데이터.

III. 발포제의 분위기기체(공기, 질소)압력 변화에 따른 DSC 데이터.

IV. 발포제 열분해(TG)시 승온속도의 영향 데이터.

여 백

I. 발포제의 ARC 데이터

1-가. ADCA(7 μ m) ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.08g
- (2) 시료비열(C_s) : 7.6283cal/g $\cdot$ °C
- (3) Bomb무게(M_b) : 19.49g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g $\cdot$ °C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{19.49 \times 0.1}{1.08 \times 7.6283} = 1 + 0.24 = 1.24$$

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{19.49 \times 0.1}{1.08 \times 7.6283} = 1 + 0.24 = 1.24$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50°C
- (2) End Temp : 425°C
- (3) Slope Sensi : 0.02°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 151.36°C

- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : $0.045^\circ\text{C}/\text{min}$
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 25.4 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})_{sys} : 220.4°C
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})_{sys} : $703.5^\circ\text{C}/\text{min}$
- (6) 최대반응속도에서 압력(P_{mr})_{sys} : $1,149.0 \text{ psi}$
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)_{sys} : $3,351.2 \text{ psi}/\text{min}$
- (8) T_o 부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t_o)(t_{mr})_{sys} : 190.95 min
- (9) 최종단열온도(T_{ab})_{sys} : 244.91°C
- (10) 단열온도상승(δT_{ab})_{sys} = (T_{ab})_{sys} - T_o = $244.91 - 151 = 93.55^\circ\text{C}$

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δT_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{\text{sys}} = 1.24 \times 93.55 = 116.0^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 339.76 + 151.36 = 491.12$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{\text{sys}}}{\phi} = \frac{190.95}{1.24} = 154.0 \text{ min}$$

- (4) 반응열(δH)

$$\begin{aligned} \delta H &= (C_s) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 7.6283 \times 339.76 \times \frac{116.08}{0.97} \\ &= 310.16 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

1-나. ADCA(7 μ m) ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.08g
- (2) 시료비열(C_s) : 7.6283cal/g $\cdot$ °C
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.53g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g $\cdot$ °C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.53 \times 0.1}{1.08 \times 7.6283} = 1 + 0.25 = 1.25$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50°C
- (2) End Temp : 425°C
- (3) Slope Sensi : 0.01°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 151.55°C
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.068°C/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 23.8 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})_{sys} : 218.82°C

- (5) 최대자기발열속도(Mmr)sys : 660.17℃/min
- (6) 최대반응속도에서 압력(Pmr)sys : 1,436.5psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)sys : 3,959.4 psi/min
- (8) To부터 최대반응속도 이르기까지 시간(to){tmr}sys : 118.82min
- (9) 최종단열온도(Tab)sys : 243.71℃
- (10) 단열온도상승(δTab)sys=(Tab)sys-To=92.16℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δTab)

$$\delta Tab = \phi \cdot (\delta Tab)_{sys} = 1.25 \times 92.16 = 115.2^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(Tab)

$$Tab = \delta Tab + T_o = 115.2 + 151.55 = 266.75^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(tmr)

$$tmr = \frac{(tmr)_{sys}}{\phi} = \frac{118.82}{1.25} = 95.06 \text{ min}$$

- (4) 반응열(δH)

$$\begin{aligned} \delta H &= (Cs) \cdot (\delta Tab) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 7.6283 \times 115.2 \times \frac{116.08}{0.97} \\ &= 105.16 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

1-다. ADCA(7 μ m) ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.34g
- (2) 시료비열(C_s) : 7.6283cal/g $\cdot$ °C
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.74g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.1cal/g $\cdot$ °C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.74 \times 0.1}{1.34 \times 7.6283} = 1 + 0.20 = 1.20$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 70°C
- (2) End Temp : 425°C
- (3) Slope Sensi : 0.02°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 175.46°C
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.990°C/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 41.60 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})_{sys} : 217.39°C

- (5) 최대자기발열속도(Mmr)sys : 497.50 °C/min
- (6) 최대반응속도에서 압력(pmr)sys : 1,341.30 psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($\frac{dp}{dt}$)mr)sys : 4,592.14 psi/min
- (8) To부터 최대반응속도 이르기까지 시간(to)(tmr)sys : 3.70min
- (9) 최종단열온도(Tab)sys : 252.09°C
- (10) 단열온도상승(δT_{ab})sys=(Tab)sys-To=76.63°C

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δT_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.20 \times 76.63 = 91.96^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(Tab)

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 91.96 + 175.46 = 267.42^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(tmr)

$$tmr = \frac{(tmr)_{sys}}{\phi} = \frac{3.70}{1.20} = 3.08\text{min}$$

- (4) 반응열(δH)

$$\begin{aligned} \delta H &= (C_s) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol, wt.}}{\text{purity}} = 7.6283 \times 91.96 \times \frac{116.08}{0.97} \\ &= 83.95 \text{ kJ/mole} \end{aligned}$$

1-라. ADCA(7 μ m) ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.34g
- (2) 시료비열(C_s) : 7.6283cal/g $\cdot$ °C
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.67g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g $\cdot$ °C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.67 \times 0.1}{1.34 \times 7.6283} = 1 + 0.20 = 1.20$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 70°C
- (2) End Temp : 425°C
- (3) Slope Sensi : 0.01°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 174.89°C
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.796°C/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 38.6 Psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 240.55°C
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})sys : 399.50°C/min

- (6) 최대반응속도에서 압력(P_{mr})_{sys} : 1,594.00 psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)_{sys} : 7,655.00 psi/min
- (8) T_o부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t_o){t_{mr}]_{sys} : 4.09min
- (9) 최종단열온도(T_{ab})_{sys} : 263.70℃
- (10) 단열온도상승(δ T_{ab})_{sys}=(T_{ab})_{sys}-T_o=263.70-174.89=88.81℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δ T_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.20 \times 88.81 = 106.57^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 106.57 + 174.89 = 281.46^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\phi} = \frac{4.09}{1.20} = 3.41 \text{ min}$$

- (4) 반응열(δ H)

$$\begin{aligned} \delta H &= (Cs) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 7.6283 \times 106.57 \times \frac{76.08}{0.97} \\ &= 97.28 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

2-가. ADCA(14 μ m) ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.08g
- (2) 시료비열(C_s) : 2.1045cal/g $\cdot$ ℃
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.46g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g $\cdot$ ℃
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.46 \times 0.1}{1.08 \times 2.1045} = 1 + 0.90 = 1.90$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50℃
- (2) End Temp : 425℃
- (3) Slope Sensi : 0.02℃/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 101.13℃
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.039℃/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 22.6 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})_{sys} : 186.57℃
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})_{sys} : 237.33℃/min

- (6) 최대반응속도에서 압력(Pmr)sys : 953.6 psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)sys : 4,984.0psi/min
- (8) To부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t_o)(t_{mr})sys: 702.9min=11시간 43분
- (9) 최종단열온도(Tab)sys : 215.59℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δT_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.90 \times 114.4 = 217.36^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(Tab)

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 217.36 + 101.13 = 319.48^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\phi} = \frac{702.9}{1.90} = 369.94 \text{ min} = 6\text{시간}10\text{분}$$

- (4) 반응열(δH)

$$\begin{aligned} \delta H &= (C_s) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 2.1045 \times 217.36 \times \frac{116.08}{0.97} \\ &= 54.741 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

2-나. ADCA(14 μ m) ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.08g
- (2) 시료비열(C_s) : 2.1045cal/g $\cdot$ °C
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.92g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.1cal/g $\cdot$ °C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.92 \times 0.1}{1.08 \times 2.1045} = 1 + 0.92 = 1.92$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50°C
- (2) End Temp : 425°C
- (3) Slope Sensi : 0.01°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 101.27°C
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.038°C/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 20.8 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})_{sys} : 193.54°C
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})_{sys} : 320.16°C/min

- (6) 최대반응속도에서 압력(pmr)sys : 979.2 psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)sys : 12,514.00 psi/min
- (8) To부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t_o)(tmr)sys: 1,089.80min=18시간10분
- (9) 최종단열온도(Tab)sys : 219.36℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δTab)

$$\delta Tab = \phi \cdot (\delta Tab)_{sys} = 1.92 \times 117.88 = 226.33^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(Tab)

$$Tab = \delta Tab + T_o = 219.36 + 101.27 = 327.64^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(tmr)

$$tmr = \frac{(tmr)_{sys}}{\phi} = \frac{1,089.80}{1.92} = 567.60 \text{ min} = 9\text{시간}28\text{분}$$

- (4) 반응열(δH)

$$\begin{aligned} \delta H &= (Cs) \cdot (\delta Tab) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 2.1045 \times 226.33 \times \frac{116.08}{0.97} \\ &= 57.0 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

2-다. ADCA(14 μ m) ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.34g
- (2) 시료비열(C_s) : 2.1045cal/g $\cdot$ °C
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.69g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.1cal/g $\cdot$ °C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.69 \times 0.1}{1.34 \times 2.1045} = 1 + 0.73 = 1.73$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 70°C
- (2) End Temp : 425°C
- (3) Slope Sensi : 0.02°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 121.54°C
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.064°C/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 24.6 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 185.86°C
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})sys : 625.5°C/min

- (6) 최대반응속도에서 압력(P_{mr})_{sys} : 1,341.00 psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($\frac{dp}{dt}$)_{mr})_{sys} : 4,726.15 psi/min
- (8) T₀부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t₀){t_{mr}]_{sys} : 360.8min =6시간
- (9) 최종단열온도(T_{ab})_{sys} : 228.60℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δ T_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.73 \times 107.06 = 185.21^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_0 = 121.54 + 185.21 = 306.75^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\phi} = \frac{360.8}{1.73} = 208.55 \text{ min} = 3 \text{ 시간 } 29 \text{ 분}$$

- (4) 반응열(δ H)

$$\begin{aligned} \delta H &= (Cs) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 2.1045 \times 185.21 \times \frac{116.08}{0.97} \\ &= 46.64 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

2-라. ADCA(14 μ m) ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.34g
- (2) 시료비열(C_s) : 2.1045cal/g $\cdot$ °C
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.78g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g $\cdot$ °C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.78 \times 0.1}{1.34 \times 2.1045} = 1 + 0.74 = 1.74$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 70°C
- (2) End Temp : 425°C
- (3) Slope Sensi : 0.01°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 136.32°C
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.086°C/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 29.7 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 206.60°C
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})sys : 474.86°C/min

(6) 최대반응속도에서 압력(P_{mr})_{sys} : 1,531.40 psi

(7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)_{sys} : 8,788.13 psi/min

(8) T₀부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t₀){t_{mr}]_{sys} : 2시간33분

(9) 최종단열온도(T_{ab})_{sys} : 232.24℃

라. 실험결과 보정

(1) 단열온도 상승(δT_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.74 \times 95.92 = 166.9^{\circ}\text{C}$$

(2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 166.9 + 136.32 = 303.22^{\circ}\text{C}$$

(3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\phi} = \frac{153.32}{1.74} = 88.11 \text{ min} = 1\text{시간}28\text{분}$$

(4) 반응열(δH)

$$\begin{aligned} \delta H &= (C_s) \cdot (\delta T_{ab}) \cdot \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 2.1045 \times 166.9 \times \frac{116.08}{0.98} \\ &= 42.03 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

I -3. DPT ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.06g
- (2) 시료비열(C_s) : 4.3859cal/g·℃
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.73g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g·℃
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.73 \times 0.1}{1.06 \times 4.3857} = 1 + 0.45 = 1.45$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50℃
- (2) End Temp : 425℃
- (3) Slope Sensi : 0.02℃/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 201.97℃
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.050℃/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 21.9 Psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 211.79℃
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})sys : 491.00℃/min

(6) 최대반응속도에서 압력(P_{mr})_{sys} : 1,413.60Psi

(7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)_{sys} : 58.17psi/min

(8) T_o부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t_o)(t_{mr})_{sys} : 23.76min

(9) 최종단열온도(T_{ab})_{sys} : 251.16℃

라. 실험결과 보정

(1) 단열온도 상승(δ T_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.45 \times 49.19 = 71.33^\circ\text{C}$$

(2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 71.33 + 201.97 = 283.30^\circ\text{C}$$

(3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\phi} = \frac{23.76}{1.45} = 16.39 \text{ min} = 16\text{분}39\text{초}$$

(4) 반응열(δ H)

$$\begin{aligned} \delta H &= (Cs) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 4.3959 \times 71.33 \times \frac{186.0}{0.97} \\ &= 60.13 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

I-4. TSH ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.16g
- (2) 시료비열(C_s) : 3.8531cal/g·°C
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.43g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g·°C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.43 \times 0.1}{1.16 \times 3.8531} = 1.46$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50°C
- (2) End Temp : 425°C
- (3) Slope Sensi : 0.02°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 101.64°C
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.06°C/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 21.7 Psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})_{sys} : 129.62°C
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})_{sys} : 447.50°C/min

- (6) 최대반응속도에서 압력(P_{mr})_{sys} : 455.50psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($\frac{dp}{dt}$)_{mr})_{sys} : 92.44psi/min
- (8) T₀부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t₀)_{mr})_{sys} : 2시간 32분
- (9) 최종단열온도(T_{ab})_{sys} : 171.11℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δ T_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.46 \times 69.47 = 101.43^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 101.43 + 101.64 = 203.07^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\phi} = \frac{151.77}{1.46} = 103.95 \text{ min} = 1\text{시간}44\text{분}$$

- (4) 반응열(δ H)

$$\begin{aligned} \delta H &= (Cs) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 3.8531 \times 101.43 \times \frac{186.0}{0.97} \\ &= 75.0 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

I-5. TSS ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.02g
- (2) 시료비열(C_s) : 8.6837cal/g·℃
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.76g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g·℃
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.76 \times 0.1}{1.02 \times 8.6837} = 1.23$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50℃
- (2) End Temp : 425℃
- (3) Slope Sensi : 0.02℃/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 201.46℃
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.1℃/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 37.7 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 213.86℃
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})sys : 173.50℃/min

- (6) 최대반응속도에서 압력(P_{mr})_{sys} : 573.40psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)_{sys} : 3,892.50psi/min
- (8) T₀부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t₀)(t_{mr})_{sys} : 17분 30초
- (9) 최종단열온도(T_{ab})_{sys} : 237.80℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δ T_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 36.34 \times 1.23 = 44.70^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 44.70 + 201.46 = 246.16^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\phi} = \frac{17.49}{1.23} = 14.22 \text{ min} = 14 \text{ 분 } 13 \text{ 초}$$

- (4) 반응열(δ H)

$$\begin{aligned} \delta H &= (Cs) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 8.6837 \times 44.70 \times \frac{197.0}{0.97} \\ &= 78.8 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

I-6. 5-PT ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.0g
- (2) 시료비열(C_s) : 4.1965cal/g·℃
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.49g
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g·℃
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.49 \times 0.1}{1.0 \times 4.1965} = 1 + 0.49 = 1.49$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50℃
- (2) End Temp : 425℃
- (3) Slope Sensi : 0.02℃/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 219.86℃
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 3.45℃/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 1240 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 256.92℃
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})sys : 562.0℃/min

(6) 최대반응속도에서 압력(Pmr)sys : 525.2psi

(7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($(\frac{dp}{dt})_{mr}$)sys : 5,780.0psi/min

(8) To부터 최대반응속도 이르기까지 시간(to){tmr}sys : 2분 48초

(9) 최종단열온도(Tab)sys : 293.79℃

라. 실험결과 보정

(1) 단열온도 상승(δTab)

$$\delta Tab = \phi \cdot (\delta Tab)_{sys} = 1.49 \times 73.93 = 110.16^\circ\text{C}$$

(2) 최종단열온도(Tab)

$$Tab = \delta Tab + T_o = 110.16 + 219.86 = 330.02^\circ\text{C}$$

(3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(tmr)

$$tmr = \frac{(tmr)_{sys}}{\phi} = \frac{2.8}{1.49} = 1.88\text{min} = 1\text{분}53\text{초}$$

(4) 반응열(δH)

$$\begin{aligned}\delta H &= (Cs) \cdot (\delta Tab) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 4.1965 \times 110.16 \times \frac{146.0}{0.97} \\ &= 69.58\text{kcal/mole}\end{aligned}$$

I -7. OBSH ARC 데이터

가. 열보정계수(ϕ)d

- (1) 시료무게(M_s) : 1.37g
- (2) 시료비열(C_s) : 3.9112cal/g·℃
- (3) Bomb무게(M_b) : 5.81g(Titanium)
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10cal/g·℃
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{5.81 \times 0.1}{1.37 \times 3.9112} = 1 + 0.108 = 1.11$$

나. 실험조건

- (1) Start Temp : 50℃
- (2) End Temp : 425℃
- (3) Slope Sensi : 0.02℃/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도(T_o) : 133.31℃
- (2) T_o 에서 자기발열속도(M_o) : 0.495℃/min
- (3) T_o 에서 압력(P_o) : 43.9 psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 229.54℃
- (5) 최대자기발열속도(M_{mr})sys : 880.0℃/min

(6) 최대반응속도에서 압력(P_{mr})_{sys} : 732.3psi

(7) 최대반응속도에서의 압력상승속도($\left(\frac{dp}{dt}\right)_{mr}$)_{sys} : 4,356.67psi/min

(8) T_o부터 최대반응속도 이르기까지 시간(t_o)(t_{mr})_{sys} : 6.47분=6분28초

(9) 최종단열온도(T_{ab})_{sys} : 264.10℃

라. 실험결과 보정

(1) 단열온도 상승(δ T_{ab})

$$\delta T_{ab} = \phi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.12 \times 130.79 = 146.48^\circ\text{C}$$

(2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_o = 146.48 + 133.31 = 279.79^\circ\text{C}$$

(3) 최대반응속도에 이르기까지 시간(t_{mr})

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\phi} = \frac{6.47}{1.12} = 5.78 \text{ min} = 5\text{분}47\text{초}$$

(4) 반응열(δ H)

$$\begin{aligned} \delta H &= (Cs) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol. wt.}}{\text{purity}} = 3.9112 \times 146.48 \times \frac{354}{0.97} \\ &= 209.8 \text{ kcal/mole} \end{aligned}$$

(주)

- ① 열보정계수(φ) : 열분석이나 단열측정등과 같은 실험에서 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 적은 경우가 많기 때문에 측정되는 여러 파라메타가 용기의 용량에 크게 지배된다. 이와같은 시료량과 시료용기의 중량과의 차이로 인한 벗어남을 보정해 주는 계수로 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$\varphi = \frac{M_b C_{vb}}{M_s C_{vs}}$$

Mb : 시료용기의 무게

Ms : 시료의 무게

Cvb : 시료용기의 평균비열

Cvs : 시료의 평균비열

- ② 발열개시온도(T_o) : 자기발열속도(Self-heat rate)가 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ (Slope sensitivity)을 넘기시작하는 온도
- ③ 최종단열온도(T_{AB}) : 자기발열속도가 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ ((Slope sensitivity)이하로 되는 온도
- ④ 단열온도상승(ΔT_{AB}) : 단열상태에서 발열개시부터 최종단열온도까지 시료 발열에 의한 온도상승분

$$\Delta T_{AB} = T_{AB} - T_o$$

- ⑤ 반응최대온도($T_{\max}$) : 단열상태에서 올라갈 수 있는 최대온도

$$\begin{aligned} T_{\max} &= \Delta T_{AB} + T_o \\ &= (T_f - T_o) \times \varphi + T_o \end{aligned}$$

- ⑥ 반응열(ΔH) : $\Delta H = C_s \times (\Delta T_{AB}) \frac{\text{Mol. Wt}}{\text{Purity}}$

여 백

II. 발포제의 승온속도, 시료량 및 분위기기체(공기, 질소)변화에 따른 DSC데이터

<1-가> 발포제(7 μ mADC-A)의 승온속도, 시료량 및 분위기기체(공기)변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 ($^{\circ}$ C/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T_o)	발열최고 온도(T_{max})	발열종료 온도(T_f)	반응열 (cal/g)	
1-1	0.52	2.5	공기	1	헤르메틱 (개방)	191.8	215.6	224.0	297.6	ADCA(6.1~7.1 μ m)
"	1.00	2.5	"	1	"	190.9	215.8	223.2	298.1	"
"	2.00	2.5	"	1	"	191.9	213.4	224.1	298.5	"
"	0.47	5.0	"	1	"	202.5	225.8	232.7	298.4	"
"	0.96	5.0	"	1	"	198.1	225.4	232.5	300.4	"
"	2.07	5.0	"	1	"	198.3	223.7	234.3	301.2	"
"	0.53	10.0	"	1	"	205.9	234.4	242.1	299.7	"
"	1.06	10.0	"	1	"	205.4	234.5	242.0	302.4	"
"	2.04	10.0	"	1	"	205.6	233.8	242.2	301.8	"

* 표에 있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록II-7-나 뒷면 참조.

<1-나> 발포제(7 μ mADCA)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(질소)변화에 따른 DSC 데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고
	시료량 (mg)	승온속도 ($^{\circ}$ C/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T_0)	발열최고 온도(T_{max})	발열종료 온도(T_f)	반 응 열 (cal/g)	
1-2	0.58	2.5	질소	1	헤르메틱 (개방)	193.9	214.4	223.3	287.4	ADCA(6.1~7.1 μ m)
"	0.93	2.5	"	1	"	191.5	216.6	222.4	290.3	"
"	2.03	2.5	"	1	"	191.5	215.0	222.8	290.5	"
"	0.47	5.0	"	1	"	199.2	224.9	232.1	289.6	"
"	1.00	5.0	"	1	"	196.9	225.9	232.6	295.4	"
"	1.93	5.0	"	1	"	198.8	225.5	232.9	291.7	"
"	0.50	10.0	"	1	"	199.7	236.7	241.0	293.7	"
"	0.93	10.0	"	1	"	206.0	232.9	241.4	292.4	"
"	2.10	10.0	"	1	"	206.0	233.2	241.7	192.9	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록II-7-나 뒷면 참조.

<2-가> 발포제(14 μ mADCA)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(공기) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T ₀)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
2-1	0.54	2.5	공기	1	헤르메틱 (개방)	192.5	215.2	224.5	174.7	ADCA(16~18 μ m)
"	0.96	2.5	"	1	"	192.1	216.5	224.8	176.0	"
"	2.04	2.5	"	1	"	193.2	215.8	224.2	174.1	"
"	0.47	5.0	"	1	"	201.8	224.8	233.5	175.0	"
"	1.06	5.0	"	1	"	200.4	224.5	233.9	174.7	"
"	2.05	5.0	"	1	"	200.6	225.2	233.3	177.0	"
"	0.51	10.0	"	1	"	208.6	234.8	243.2	178.7	"
"	0.93	10.0	"	1	"	207.9	234.8	243.8	176.8	"
"	1.84	10.0	"	1	"	208.3	234.0	242.6	174.3	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

<2-나> 발포제(14 μ mADCA)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(질소) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고
	시료량 (mg)	승온속도 ($^{\circ}$ C/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T_o)	발열최고 온도(T_{max})	발열종료 온도(T_f)	반응열 (cal/g)	
2-2	0.54	2.5	질소	1	헤르메틱 (개방)	197.0	210.4	223.1	173.4	ADCA(16~18 μ m)
"	0.98	2.5	"	1	"	191.6	217.2	224.4	175.0	"
"	2.07	2.5	"	1	"	193.3	215.9	224.8	172.9	"
"	0.49	5.0	"	1	"	202.6	212.6	233.6	171.2	"
"	0.92	5.0	"	1	"	201.2	224.7	233.2	170.8	"
"	1.94	5.0	"	1	"	200.8	225.1	233.5	173.8	"
"	0.56	10.0	"	1	"	207.7	237.7	243.6	174.1	"
"	1.04	10.0	"	1	"	207.0	235.3	243.1	173.8	"
"	2.00	10.0	"	1	"	208.5	235.5	243.0	170.4	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록II-7-나 뒷면 참조.

<3-가> 발포제(DPT)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(공기) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제 (입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T _o)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
3-1	0.53	2.5	공기	1	해르페탁 (개방)	196.3	207.6	257.6	465.7	DPT(17~24 μ m)
"	0.96	2.5	"	1	"	192.0	216.3	224.4	486.3	"
"	1.92	2.5	"	1	"	207.5	216.4	222.8	484.5	"
"	0.50	5.0	"	1	"	204.4	217.7	229.0	482.1	"
"	1.09	5.0	"	1	"	217.3	225.	230.2	494.7	"
"	1.99	5.0	"	1	"	217.6	223.6	229.3	479.6	"
"	0.45	10.0	"	1	"	214.7	224.2	238.8	485.1	"
"	1.06	10.0	"	1	"	226.7	231.1	239.4	486.8	"
"	1.45	10.0	"	1	"	224.9	229.9	237.5	484.2	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

<3-나> 발포제(DPT)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(질소) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T_o)	발열최고 온도(T_{max})	발열종료 온도(T_f)	반응열 (cal/g)	
3-2	0.57	2.5	질소	1	헤르메틱 (개방)	185.1	201.9	223.0	495.4	DPT(17~24 μ m)
"	1.03	2.5	"	1	"	196.9	210.5	223.4	494.0	"
"	1.98	2.5	"	1	"	185.2	217.7	224.6	494.6	"
"	0.49	5.0	"	1	"	205.7	213.0	224.1	496.5	"
"	1.01	5.0	"	1	"	202.6	225.0	231.0	494.4	"
"	2.15	5.0	"	1	"	217.9	224.7	232.6	497.8	"
"	0.45	10.0	"	1	"	210.4	223.1	236.8	496.4	"
"	0.95	10.0	"	1	"	226.9	230.1	240.2	497.0	"
"	2.02	10.0	"	1	"	226.5	231.4	237.1	497.8	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록II-7-나 뒷면 참조.

<4-가> 발포제(TSS)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(공기) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T_0)	발열최고 온도(T_{max})	발열종료 온도(T_f)	반응열 (cal/mg)	
5-1	0.53	2.5	공기	1	헤르메틱 (개방)	236.0	236.8	239.2	54.3	TSS(13~16 μ m)
"	0.95	2.5	"	1	"	235.5	236.5	238.4	52.5	"
"	2.03	2.5	"	1	"	235.8	237.2	239.7	53.7	"
"	0.59	5.0	"	1	"	242.2	243.4	247.4	51.1	"
"	1.02	5.0	"	1	"	242.3	243.4	248.1	52.4	"
"	1.91	5.0	"	1	"	241.8	243.0	246.0	50.8	"
"	0.57	10.0	"	1	"	248.4	250.0	257.3	52.9	"
"	-	10.0	"	1	"	247.9	250.0	257.1	53.6	"
"	1.98	10.0	"	1	"	247.1	250.4	257.3	53.0	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

<4-나> 발포제(TSS)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(질소) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T ₀)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
5-2	0.59	2.5	질소	1	헤르메틱 (개방)	236.4	237.3	239.3	44.9	TSS(13~16 μ m)
"	0.98	2.5	"	1	"	237.1	238.2	240.6	47.1	"
"	1.92	2.5	"	1	"	237.0	238.4	240.4	42.9	"
"	0.52	5.0	"	1	"	242.3	243.4	247.8	45.7	"
"	1.02	5.0	"	1	"	242.4	243.7	245.1	46.4	"
"	1.92	5.0	"	1	"	242.9	244.9	246.0	44.3	"
"	0.55	10.0	"	1	"	249.3	250.7	256.4	47.9	"
"	1.01	10.0	"	1	"	249.7	251.5	255.1	46.5	"
"	-	10.0	"	1	"	249.3	252.4	254.9	45.7	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록II-7-나 뒷면 참조.

<5-가> 발포제(TSH)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(공기) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					추 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T ₀)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
4-1	0.45	2.5	공기	1	헤르메틱 (개방)	137.0	158.1	173.4	247.6	TSH(6~9 μ m)
"	0.92	2.5	"	1	"	136.2	157.6	175.2	239.4	"
"	2.04	2.5	"	1	"	145.1	159.7	177.4	261.8	"
"	0.58	5.0	"	1	"	142.4	165.9	195.6	253.8	"
"	0.94	5.0	"	1	"	143.3	166.7	185.1	254.3	"
"	2.02	5.0	"	1	"	143.6	169.0	186.3	269.9	"
"	0.57	10.0	"	1	"	149.5	171.4	195.0	248.6	"
"	0.97	10.0	"	1	"	151.0	178.0	197.6	254.3	"
"	1.98	10.0	"	1	"	152.1	178.3	196.7	294.5	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록II-7-나 뒷면 참조.

<5-나> 발포제(TSH)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(질소) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					추 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T ₀)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
4-2	0.45	2.5	질소	1	헤르메틱 (개방)	142.1	161.1	172.3	212.7	TSH(6~9 μ m)
"	1.09	2.5	"	1	"	142.4	160.5	175.8	209.8	"
"	1.99	2.5	"	1	"	137.9	161.7	176.5	210.7	"
"	0.45	5.0	"	1	"	147.1	168.1	179.2	213.5	"
"	0.95	5.0	"	1	"	146.3	169.5	182.6	217.6	"
"	1.93	5.0	"	1	"	148.5	160.4	185.4	210.7	"
"	0.50	10.0	"	1	"	152.1	177.6	192.2	214.8	"
"	1.03	10.0	"	1	"	151.2	177.9	191.1	212.2	"
"	1.91	10.0	"	1	"	156.2	178.7	193.0	215.4	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

<6-가> 발포제(5-PT)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(공기) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T _o)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
6-1	-	2.5	공기	1	헤르메틱 (개방)	-	-	-	-	
"	-	2.5	"	1	"	-	-	-	-	
"	-	2.5	"	1	"	-	-	-	-	
"	0.52	5.0	"	1	"	245.9	269.4	292.4	1.9	
"	1.02	5.0	"	1	"	309.7	322.3	335.4	6.0	
"	2.00	5.0	"	1	"	334.1	338.9	344.0	3.7	
"	0.50	10.0	"	1	"	264.1	278.6	293.6	7.8	
"	0.90	10.0	"	1	"	320.23	341.86	350	9.1	
"	1.98	10.0	"	1	"	457.42	472.51	488	17.2	

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

<6-나> 발포제(5-PT)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(질소) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T ₀)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
6-2	-	2.5	질소	1	헤르메틱 (개방)	-	-	-	-	
"	-	2.5	"	1	"	-	-	-	-	
"	1.95	2.5	"	1	"	217.0	217.2	225.0	1.6	
"	0.51	5.0	"	1	"	219.8	221.0	233.4	1.1	
"	1.09	5.0	"	1	"	219.1	220.4	233.0	4.3	
"	2.08	5.0	"	1	"	220.0	220.5	232.0	7.2	
"	0.54	10.0	"	1	"	222.8	224.1	232.0	1.1	
"	0.97	10.0	"	1	"	223.0	224.5	231.0	2.8	
"	1.95	10.0	"	1	"	223.0	225.7	237.0	8.0	

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

<7-가> 발포제(OBSH)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(공기) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T ₀)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
7-1	0.53	2.5	공기	1	헤르메틱 (개방)	156.3 213.9	160.8 215.4	192.3 222.5	160.2 32.3	OBSH(17~19 μ m)
"	0.93	2.5	"	1	"	158.0 213.2	161.3 214.3	192.1 221.0	157.6 40.9	"
"	1.95	2.5	"	1	"	158 212.4	161.0 213.6	192.6 223.4	159.8 27.4	"
"	0.51	5.0	"	1	"	161.7 221.3	169.4 222.5	198.7 253.1	160.3 40.6	"
"	1.05	5.0	"	1	"	222.1 162.6	223.7 166.0	251.0 199.2	162.7 29.4	"
"	1.92	5.0	"	1	"	162.7 222.0	166.2 223.6	199.8 234.4	161.5 32.3	"
"	0.49	10.0	"	1	"	166.2 229.3	176.6 231.0	205.1 251.8	165.6 39.1	"
"	1.01	10.0	"	1	"	166.7 230.6	171.5 232.4	207.2 252.1	178.6 27.9	"
"	1.94	10.0	"	1	"	167.1 231.7	172.1 233.9	209.5 248.2	176.6 22.7	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록II-7-나 뒷면 참조.

<7-나> 발포제(OBSH)의 승온속도,시료량 및 분위기기체(질소) 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	실 험 조 건					측 정 결 과				비 고 발포제(입도)
	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기 체	초기압력	시료용기	발열개시 온도(T _o)	발열최고 온도(T _{max})	발열종료 온도(T _f)	반응열 (cal/g)	
7-2	0.54	2.5	질소	1	헤르메틱 (개방)	157.7 213.8	161.0 215.1	181.5 221.3	157.0 17.6	OBSH(17~19 μ m)
"	0.95	2.5	"	1	"	157.9 211.4	161.6 213.0	181.2 221.9	154.9 20.5	"
"	1.99	2.5	"	1	"	159.6 212.2	161.9 214.1	192.7 221.5	155.8 30.6	"
"	0.50	5.0	"	1	"	162.3 221.2	166.5 223.2	189.9 233.1	158.4 31.7	"
"	0.99	5.0	"	1	"	164.0 221.3	167.7 223.8	197.4 236.3	158.7 26.3	"
"	1.94	5.0	"	1	"	163.2 223.4	166.0 226.0	189.6 234.4	160.1 28.9	"
"	0.55	10.0	"	1	"	167.2 231.0	171.5 233.9	206.2 247.7	175.1 19.8	"
"	1.02	10.0	"	1	"	167.8 232.6	172.8 235.3	210.1 251.3	173.7 16.9	"
"	2.08	10.0	"	1	"	167.4 231.2	173.1 233.5	208.6 247.1	170.6 18.7	"

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

(주)

- ① 승온속도 : 분해가 시작되고 종료되는 온도를 찾기 위해 인위적으로 DSC를 통해 가해지는 단위시간당 온도상승속도($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
- ② 발열개시온도 : 시료에 정해진 승온속도로 열을 가하면, 어느 온도(시료에 따라 다름)에서 시료자체가 자기반응하거나 자기분해가 시작된다. 발열개시온도는 T_a 와 T_b 가 있는데, 본 보고서에 나와있는 발열개시온도는 T_o 이다.
- ③ 발열최고온도 : 시료가 자기분해에 의해 발열될 때, 발열이 최대가 되는 온도, 즉 단위시간당 자기발열에 의한 발열량이 가장 큰(자기 발열속도가 최대인) 점에서의 온도
- ④ 발열종료온도 : 시료가 자기발열에 의해 발열이 시작되고 해당되는 열이 모두 방출되고 더 이상 열이 방출되지 않을 때, 즉 방출열 = 0이 되는점의 온도

여 백

Ⅲ. 발포제의 분위기기체(공기, 질소)압력 변화에 따른 DSC데이터

< 1 > 발포제의 분위기기체(공기) 압력 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	물질명 (입도, μm)	실험 조건				측 정 결 과				비 고
		승온속도 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	무게 (mg)	분위기 기 체	압력 (Psi)	발열개시 온도($^{\circ}\text{C}$)	발열최고 온도($^{\circ}\text{C}$)	발열종료 온도($^{\circ}\text{C}$)	반응열 (cal/g)	
1	ADCA (6.1~7.1)	5	0.47	공기	100	196.6	222.2	232.6	300.1	
	"	"	0.52	"	200	198.2	220.4	233.2	302.8	
2	ADCA (16~18)	"	0.45	"	100	197.9	225.0	233.2	189.4	
	"	"	0.60	"	200	198.5	224.0	233.7	207.2	
3	DPT	"	0.48	"	100	217.9	222.0	229.4	587.2	
	"	"	0.56	"	200	215.1	219.1	229.6	622.2	
4	TSH	"	0.56	"	100	140.4	163.6	178.1	257.8	
	"	"	0.67	"	200	147.2	167.0	178.5	264.3	
5	TSS	"	0.65	"	100	239.7	241.2	249.3	54.3	
	"	"	0.54	"	200	238.6	240.5	248.2	60.9	
6	5-PT	5	0.54	공기	100	234.1 325.9	248.3 334.7	256.4 346.6	96.6 9.5	
	"	"	0.58	"	200	236.0 325.6	243.4 336.7	251.1 352.4	6.7 19.7	
7	OBSH	"	0.54	"	100	163.2 217.8	166.9 219.6	187.7 225.3	169.3 20.9	
	"	"	0.59	"	200	163.5 216.3	167.5 218.7	185.0 225.1	164.2 21.7	

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

< 2 > 발포제의 분위기기체(질소)압력 변화에 따른 DSC데이터

일련 번호	물질명 (입도 μ m)	실 험 조 건				측 정 결 과				비 고
		승온속도 ($^{\circ}$ C/min)	무게 (mg)	분위기 기 체	압력 (Psi)	발열개시 온도($^{\circ}$ C)	발열최고 온도($^{\circ}$ C)	발열종료 온도($^{\circ}$ C)	반응열 (cal/G)	
1	ADCA (6.1~7.1)	5	0.70	질소	100	196.5	224.2	232.1	296.4	
	"	"	0.52	"	200	197.8	214.2	231.4	298.6	
2	ADCA (16~18)	"	0.44	"	100	197.7	225.6	233.2	184.7	
	"	"	0.59	"	200	198.5	224.1	233.6	205.1	
3	DPT	"	0.54	"	100	209.6	224.0	233.6	509.4	
	"	"	0.55	"	200	219.4	223.6	229.4	574.1	
4	"	"	0.49	"	100	144.2	168.7	185.8	211.6	
	TSH	"	0.47	"	200	142.6	167.3	186.7	217.6	
5	TSS	"	0.58	"	100	242.1	243.8	246.1	48.9	
	"	"	0.48	"	200	242.4	244.3	248.0	57.0	
6	5-PT	5	0.52	질소	100	249.1 305.8	259.3 327.2	283.2 350.8	3.8 18.6	
	"	"	0.65	"	200	229.8 322.7	249.6 339.8	264.5 353.1	5.6 18.1	
7	OBSH	"	0.55	"	100	164.2 221.7	167.8 223.2	186.0 235.4	161.7 12.9	
	"	"	0.52	"	200	163.8 221.0	167.5 222.5	200.2 230.6	164.5 14.1	

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록II-7-나 뒷면 참조.

IV. 발포제 열분해(TG)시 승온속도의 영향 데이터

< 1 > 공기중에서 발포제 열분해(TG)시 승온속도의 영향

일련 번호	실 험 조 건			분 해 결 과					비 고
	시 료 명 (입도)	승온속도 (℃/min)	무 게 (mg)	분해온도(℃) 및 분해율(%)					
1	ADCA (7 μ m)	0.625	11.3777	173.4 0	202.0 55	216.3 70	294.8 100	-	
	"	0.125	10.2153	180.9 0	209.8 48	225.4 82	305.9 100	-	
	"	2.5	12.1934	188.3 0	217.8 62	230.5 70	316.2 0	-	
	"	5.0	11.1934	196.5 0	226.2 65	239.5 70	330.1 0	-	
2	ADCA (14 μ m)	0.625	10.5569	164.3 0	204.4 65	219.6 80	270.5 0	-	
	"	0.125	10.5140	167.5 0	212.3 68	225.7 181	282.6 0	-	
	"	2.5	11.7884	181.5 0	219.7 70	233.7 80	293.3 100	-	
	"	5.0	9.9246	186.4 0	227.8 75	241.1 85	306.7 100	-	
3	DPT (17~24 μ m)	0.625	10.2716	123.4 0	172.4 3	201.8 30	214.0 89	-	
	"	0.125	12.1601	133.9 0	175.7 3	202.0 87	216.5 90		
	"	2.5	12.0008	148.7 0	180.7 3	208.3 25	213.7 84		
	"	5.0	10.9683	151.5 0	187.6 3	229.8 30	217.8 89	-	

다음페이지에 계속...

일련 번호	실 험 조 건			분 해 결 과					비 고
	시 료 명 (입도)	승온속도 (℃/min)	무 게 (mg)	분해온도(℃) 및 분해율(%)					
4	TSH (6~9 μm)	0.625	11.8975	118.7 0	190.3 55	260.0 62	302.1 75	-	
	"	0.125	10.5505	121.6 0	163.1 40	249.2 58	301.2 65	-	
	"	2.5	12.2205	126.9 0	174.6 30	223.5 55	300.0 58	-	
	"	5.0	11.2825	131.5 0	175.1 32	224.4 64	300.0 96	-	
5	TSS (10~20 μm)	0.625	11.0340	198.3 0	222.3 78	270.7 90	-	-	
	"	0.125	12.7025	209.9 0	228.0 68	295.6 80	-	-	
	"	2.5	11.9691	214.1 0	233.6 67	295.3 85	347.0 90	-	
	"	5.0	11.3279	220.0 0	249.1 64	302.1 83	360.5 90	-	
6	5-PT (17~19 μm)	0.625	11.9565	146.9 0	231.4 90	-	-	-	
	"	0.125	10.6275	152.0 0	248.1 0	-	-	-	
	"	2.5	12.6778	160.2 0	281.3 0	-	-	-	
	"	5.0	11.0089	168.2 0	316.8 100	-	-	-	

다음페이지에 계속...

일련 번호	실 험 조 건			분 해 결 과					비 고
	시 료 명 (입도)	승온속도 (℃/min)	무 게 (mg)	분해온도(℃) 및 분해율(%)					
7	OBSH	0.625	13.4735	126.1 0	155.0 25	322.5 45	-	-	
	"	0.125	11.3120	128.6 0	559.4 23	341.5 32	-	-	
	"	2.5	12.1135	135.3 0	167.5 33	389.5 39	-	-	
	"	5.0	10.3517	145.6 0	172.4 45	405.0 55	-	-	

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

여 백

< 2 > 질소기체중에서 발포제 열분해(TG)시 승온속도의 영향

일련 번호	실 험 조 건			분 해 결 과				비 고
	시 료 명 (입도)	승온속도 (℃/min)	무 게 (mg)	분해온도(℃) 및 분해율(%)				
1	ADCA(7 μ m)	0.625	12.3954	157.3 0	202.3 58	219.5 70	295.3 100	
	"	0.125	12.4123	165.0 0	197.4 59	227.0 70	304.6 95	
	"	2.5	12.6491	179.4 0	217.8 60	233.9 72	317.8 97	
	"	5.0	12.2559	186.8 0	225.2 62	236.8 72	328.7 97	
2	ADCA(14 μ m)	0.625	12.1245	151.6 0	204.2 59	219.4 72	274.8 97	
	"	0.125	11.4293	153.2 0	212.1 59	227.3 72	287.1 97	
	"	2.5	13.1022	180.1 0	219.4 60	234.5 74	299.7 95	
	"	5.0	12.0484	187.6 0	226.9 65	240.3 75	313.5 90	
3	DPT (17~24 μ m)	0.625	13.1255	96.5 0	167.9 5	201.0 65	-	
	"	0.125	14.0906	104.8 0	172.8 5	206.4 70	-	
	"	2.5	12.4397	107.9 0	180.5 5	217.3 72	-	
	"	5.0	11.4830	116.3 0	185.9 5	218.9 72	-	

다음페이지에 계속...

일련 번호	실 험 조 건			분 해 결 과				비 고
	시 료 명 (입도)	승온속도 (℃/min)	무 게 (mg)	분해온도(℃) 및 분해율(%)				
4	TSH (6~9 _μ m)	0.625	11.9407	101.50 0	197.0 38	600.0 80	-	
	"	0.125	11.3173	107.4 0	159.7 35	209.2 70	-	
	"	2.5	12.8261	123.4 0	167.5 35	219.0 70	-	
	"	5.0	12.5633	130.8 0	173.6 35	230.8 75	-	
5	TSS (10~20 _μ m)	0.625	10.0310	201.9 0	224.6 72	267.5 90	600 98	
	"	0.125	12.5074	202.6 0	230.7 68	282.3 80	-	
	"	2.5	13.6915	206.1 0	237.4 67	296.8 85	-	
	"	5.0	10.3099	218.8 0	245.6 75	309. 100	-	
6	5-PT	0.625	13.5784	153.7 0	257.5 90	-	-	
	"	0.125	11.3294	160.2 0	281.1 100	-	-	
	"	2.5	11.4176	163.6 0	323.5 100	-	-	
	"	5.0	10.8007	178.8 0	297.7 10	-	-	

다음페이지에 계속...

일련 번호	실험 조건			분 해 결 과				비 고
	시 료 명 (입도)	승온속도 (℃/min)	무 게 (mg)	분해온도(℃) 및 분해율(%)				
7	OBSH (17~19 μ m)	0.625	12.3561	114.9 0	156.4 85	329.2 45	500.6 60	
	"	0.125	12.5040	116.3 0	160.5 23	202.2 24	-	
	"	2.5	10.9963	135.6 0	168.4 33	600 65	-	
	"	5.0	10.6789	144.6 0	175.8 45	600 80	-	

* 표에 나와있는 용어에 대한 자세한 설명은 부록Ⅱ-7-나 뒷면 참조.

혼합위험물질의 열분해특성 자료 개발 보급

연구보고서 (안전연 97-9-30)

발 행 일 : 1997. 12. 31

발 행 인 : 원 장 이 한 훈

연구수행자 : 책임연구원 김 관 용

발 행 처 : 한국산업안전공단

산업 안전 연구원

안 전 연 구 실

주 소 : 인천광역시 부평구 구산동 34-4

전 화 : (032) 5100-845
