

아조(Azo)화합물 열분해특성

김관웅

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 안전공학연구실

(2001. 10. 5. 접수 / 2002. 4. 8. 채택)

Thermal Decomposition Characteristics of Azo compounds

Kwan-Eung Kim

Department of Safety Engineering Research, Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA

(Received October 5, 2001 / Accepted April 8, 2002)

Abstract : This study was investigated the thermal decomposition characteristics of azo type sponge blowing agent azodicarbonamide(ADCA) using differential scanning calorimeter(DSC). The experimental results showed that the exothermic onset temperatures(T_o) for ADCA were about 201~206°C and evolution heats(Q) were about 144~150cal/g. The exothermic onset temperatures(T_o), exothermic maximum temperature(T_m) and exothermic final temperature(T_f) were decreased by decreasing particle size of ADCA and evolution heats(Q) were increased with it. T_o and Q for 6.1~7.2 μm ADCA were increased by increasing heating rate at constant sample weight and activation energy was about 37.29kcal/mol. A positive gas pressure was employed in the elucidation of the decomposition behavior of ADCA because it sublimes during linear heating at atmospheric pressure. T_o and Q of ADCA tended to increase with a pressure in air or nitrogen. In the case of azo dye, experimental results showed that T_o were about 280~420°C and Q were about 2~30cal/g.

Key Words : thermal decomposition, azodicarbonamide, azo dye, exothermic onset temperature, evolution heat, activation energy

1. 서 론

오랜동안의 경험으로부터 조건설정이 표준화되어 있는 석유화학공업과는 달리 정밀화학공업에 있어서는 대상이 되는 공정의 반응조건 등을 제조자 스스로 결정해야 하는 경우가 많다. 또한, 취급하는 화학물질의 열분해 또는 반응위험성에 대한 위험성 평가는 물론 물질안전보건자료(MSDS)도 확보되지 않은 상태에서 취급되는 경우가 많아 폭발·화재로 인한 중대재해의 잠재적 위험성이 매우 높은 상태이다. 뿐만 아니라, 일반적으로 화학물질을 합성하여 제품화하기까지 수율이나 순도 등 경제적인 타당성 만을 우선적으로 검토하고 취급물질이나 공정에 대한 위험성평가를 수행하지 않은 상태에서 기존공정을 이용하여 생산하고 있는 실정이다.

환경부의 화학물질 유통량조사(1998년)에 의하면, 국내에서 산업용 화학물질을 사용하고 있는 사업장수는

13,051개소이고, 사용되고 있는 화학물질은 29,283종에 234.1백만톤에 이른다. 또한 국내에서 제조되고 있는 화학물질도 3,480종에 181.2백만톤에 이르고 있다.

아조(Azo)화합물은 플라스틱 발포제, 가교제 및 안·염료로서 주로 사용되고 있으며, 국내 플라스틱 발포제의 생산량은 37,400톤('96)으로 매년 30% 이상 증가하고 있다고 보고 되고 있다¹⁾. 발포제는 열분해에 의해 다량의 포(泡)를 생성시키는 물질로서 비교적 낮은 온도에서 분해하여 다량의 기체를 발생시켜야 하는 특성으로 인하여 건조공정, 운송 및 저장시 열분해폭발의 위험성이 매우 크다. 이와같은 위험성으로 인한 사고가 발포제 다이니트로소펜타메틸렌 테트라민(Dinitroso pentamethylene tetramine, DPT) 저장용기 폭발사고이다. 1977년 7월 28일 일본 고베항구 한 콘테이너 압적장에 보관 중이던 DPT 드럼통이 폭발, 콘테이너에 들어있던 드럼통 수십개가 30~40m까지 비산되고 큰 폭발음과 함께 화염이 20m정도 치솟았다. 이 DPT는 한국제로, 폭발원인은 DPT중의 산(acid)이나 불순물이 들어있었기 때문에

여름철(7월) 높은 온도에 드럼통이 가열되어서 서서히 분해가 일어나 열이 드럼통내에 축적되어 마침내 발화, 폭발에 이른 것으로 추정되고 있다²⁾.

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

최근 신규화학물질 및 새로운 기술개발의 발전과 위험물질의 다양화와 이용범위의 확대가 급속히 이루어지고 있어, 위험물 규제에 관한 재검토가 행정 및 기업으로부터 요청되고 있다. 위험물 규제의 재검토에 대한 주된 의견은 종래의 화학물질의 구조적특성에 의한 물질지정으로부터 과학적인 위험성 시험평가 및 판정에 의거한 물질선정으로의 이행, 국제적 적합성, 국내 관련법규간의 조정 및 산업기술 진보와의 조화 등을 들 수 있다. 그 결과로서 위험물의 정의를 명확히 하고, 위험성을 시험에 의해 판정하려고 하는 경향이 국제적으로 일반화되어가고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 국내외 여건 변화와 위험성평가에 대한 사업장의 요구에 대처하고 화학물질의 열분해·발화에 기인한 폭발·화재사고를 예방하는데 활용하고자 위험특성자료를 개발하여 사업장에 보급하기로 하였다. 실험시료로서는 플라스틱 발포제, 가교제 및 안·염료로서 주로 사용되고 있는 아조화합물중에서 발포제로서 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 아조다이카본아미드(Azodicarboamide, ADCA) 4종과 아조계염료 4종을 선정하였다. 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter, DSC)를 이용한 열분석을 수행하여 시료물질의 열분해시 열적인 거동, 즉 발열개시온도와 같은 열적감도인자와 발열량과 같은 열적위력인자를 측정하고 그 결과를 고찰하였다. 본 연구의 결과는 공정에서의 최적운전조건의 수립이나 적정저장온도의 결정 등에 필요한 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험

2.1. 실험시료

본 연구에 사용된 아조화합물은 발포제 ADCA와

아조계염료 4종을 사용하였다. 순도 98%의 입도 2~3, 6.1~7.2, 14~16, 23.75 μm ADCA 4종을 국내 발포제 전문 제조업체인 (주)OO화학에서 구입하여 사용하였다. 아조계 염료 Reactive Red 241, Acid Black 1, Acid Red 57 및 Acid Yellow 49 등 4종도 국내 염료 전문 제조업체인 (주)OO산업에서 생산한 것을 구입하여 사용하였다.

2.2. 실험장치

시차주사열량측정기는 미국 TA Instruments Inc.의 DSC(모델 2910)를 사용하였으며, 고압하에서 ADCA의 열분해특성을 측정하기 위하여 고압용 시차주사열량측정기인 PDSC(Pressure differential scanning calorimeter, 미국 TA Instruments Inc, 측정범위 0~68kg/cm²G)를 사용하였다.

2.3. 실험방법

DSC에 의한 측정시 승온속도를 2.5~10°C/min, 시료량은 약 0.5~2.0mg으로 하여 공기, 질소 또는 헬륨분위기하에서 측정하였다. PDSC에 의한 측정시 승온속도는 5°C/min, 시료량 약 1.0mg으로 하여 공기와 질소분위기기체하에서 압력을 0, 4.5, 41.5kg/cm²G로 변화시키면서 측정하였다. 시료용기는 알루미늄(Al)재질의 Hermetic pan(내압 2~3기압)³⁾을 밀봉하여 사용하였고, 열량측정은 Indium metal(mp 156.4°C, 용해열 781cal/mol)⁴⁾을 이용하여 열량을 보정한 후 측정하였다. 또한, 공기 이외의 분위기기체 중에서 측정할 때에는 해당 기체로 DSC 셀(Cell)을 ~20kg/cm²G정도로 가압한후 병출하는 것을 4~5회 반복 실시하여 DSC 셀 내부를 해당 기체로 완전히 치환한 후 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 발포제 ADCA

발포제 ADCA의 DSC에 의한 열분해 시 시료입도, 승온속도, 시료량, 분위기체 및 분위기기체압력의 변화가 발열개시온도, 발열량 등과 같은 열적감도인자와 열적위력인자에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

3.1.1. 시료입도의 영향

입도 2~3, 6.1~7.2, 14~16, 23.75 μm ADCA 약 1.0mg을 헬륨(He) 1기압 분위기하에서 승온속도 10

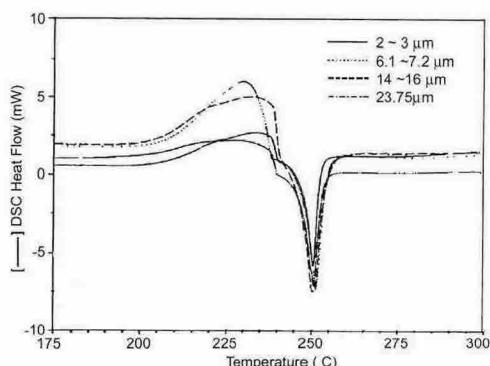


Fig. 1. Influence of particle size on the DSC curves for the decomposition of ADCA

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 분석하였을 때의 발열분해곡선을 Fig. 1에 나타내었고 그 결과는 Table 1에 요약하였다. 이에 의하면, 시료입자의 크기가 작을수록, 즉 시료의 크기가 미세할수록 DSC 발열곡선이 저온쪽으로 이동한다. $2\sim 3\mu\text{m}$ ADCA의 발열개시온도(T_o)가 $23.75\mu\text{m}$ ADCA 발열개시온도(T_o) 206.4°C 보다 5°C 낮은 201.4°C 에 나타나는 것은 ADCA의 입자크기가 작을수록 보다 낮은온도에서 분해가 시작된다는 것을 나타낸다. 이와같은 현상은 발열최고온도(T_m)와 발열종료온도(T_f)에서도 유사하게 나타나고 있다. 이 때의 발열량도 ADCA의 입도가 작은 것이 큰 것보다 크게 나타나고 있는데, $2\sim 3\mu\text{m}$ ADCA의 경우 148.0cal/g 으로서 $23.75\mu\text{m}$ ADCA의 143.7cal/g 보다 약간 높게 나타나고 있다. 발열개시온도(T_o)는 종류, 건조, 저장 등의 작업에 있어 관리온도의 지표가 될 수 있지만 취급온도와의 차를 어느 정도 여유를 둘 것인지는 일률적으로 언급하기 어렵다. 그러나

Sterling Organic사의 Coates 등⁵⁾은 자사제품의 간이발열시험에서 발열개시온도와 플랜트의 최대허용온전온도와의 차가 100°C 이상이면 안전하고 이 이하이면 위험한 것으로 제안하고 있다. Coats 등의 결과에 의하면, 발열개시온도(T_o)가 $201.4\sim 206.4^{\circ}\text{C}$ 인 ADCA의 경우 최대허용온전온도가 $101\sim 106^{\circ}\text{C}$ 이하이면 발열반응이 개시될 가능성이 적다고 볼 수 있다.

3.1.2 승온속도의 영향

입도가 $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$ 인 ADCA를 시료량 약 0.5mg , 공기 1기압 분위기하에서 승온속도를 $2.5, 5.0, 10.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시켰을 때의 DSC 측정결과를 Table 2에 요약하였다. 그 결과에 의하면, 승온속도가 낮을수록 DSC 발열곡선은 저온쪽으로 이동한다. 즉, 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m) 및 발열종료온도(T_f)는 승온속도가 작을수록 보다 낮은 온도로 이동하여 승온속도가 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 발열개시온도(T_o)는 191.8°C 로서 승온속도가 $10.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때의 205.9°C 보다 14.1°C 저온쪽으로 이동하였다. DSC 분해시의 발열량(QDSC) 또한 승온속도에 영향을 받게 되는데, 본 실험에서 승온속도가 $2.5\sim 5.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 범위에서는 큰 영향이 없는 것으로 나타났으나 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 경우에는 발열량(QDSC)이 약 10cal/g 정도 높게 나타났다. 발열종료온도(T_f)는 승온속도가 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 224.0°C 로 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때의 242.1°C 보다 18.1°C 낮게 나타나 발열개시온도(T_o)에서의 14.1°C 보다 더 큰 차이를 보이고 있다. 일반적으로 발열개시온도(T_o)는 발열종료온도(T_f)보다 승온속도의 영향을 적게 받게 되는데, 다른 분해반응에 있어서도 이와같은 현상이 야기되는 경우가 많다. 따라서, 발

Table 1. Influence of particle size on exothermic onset temperature and evolution heat in thermal decompositon of ADCA by DSC

Experimental conditions		Experimental results				
Particle size(μm)	Sample weight(mg)	Initial temperature		Exothermic max. temp · , T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Exothermic final temp · , T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Evolution heat, Q(cal/g)
		T_a ($^{\circ}\text{C}$)	T_o ($^{\circ}\text{C}$)			
$2\sim 3$	0.98	190.0	201.4	229.4	237.0	148.0
$6.1\sim 7.2$	1.04	193.0	203.8	230.3	239.0	149.7
$14\sim 16$	1.06	196.0	204.9	232.6	240.0	145.6
23.75	0.98	198.0	206.4	233.9	241.0	143.7

Table 2. Influence of heating rate on exothermic onset temperature and evolution heat in thermal decompositon of ADCA by DSC

Experimental conditions		Experimental results				
Heating rate($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Sample weight(mg)	Initial temperature		Exothermic max. temp · , T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Exothermic final temp · , T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Evolution heat, Q(cal/g)
		T_a ($^{\circ}\text{C}$)	T_o ($^{\circ}\text{C}$)			
2.5	0.52	188.2	191.8	215.6	224.0	144.6
5.0	0.47	191.4	202.5	225.8	232.7	145.4
10.0	0.53	193.7	205.9	234.4	242.1	156.7

열개시온도(T_o)를 DSC나 DTA에 의해 측정할 경우에는 가능한한 승온속도를 작게 하는 것이 바람직하나 승온속도를 너무 지나치게 낮추면 베이스 라인으로부터 피크를 단정할 수 없게 될 가능성이 있다.

3.1.3. 활성화에너지

고체→고체 + 기체 형태의 대부분의 반응에서 반응속도식은 (1)식과 같이 나타낼 수 있다⁶⁾. 여기에서 dx/dt 는 반응속도, x 는 반응율, n 은 반응 차수, A 는 빈도인자(Arrhenius frequenc factor, min⁻¹), E 는 활성화에너지, R 은 기체상수 (8.314 J/mol, 1.987 cal/mol), T 는 절대온도이다.

$$\frac{dx}{dt} = A (1-x)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

Table 2의 승온속도(α)에 대한 대수값(log α)과 승온속도별 발열최대온도의 역수 ($1/T_m$)를 도시한 것을 Fig. 2에 나타내었다. 식 (1)로부터 유도된 (2)식⁶⁾에 Fig. 2로부터 구한 기울기(slope)값을 대입하여 활성화에너지(E)를 구하면 37.29 kcal/mol이었다.

$$E \cong 2.19R \frac{d \log \alpha}{d(\frac{1}{T_m})} \quad (2)$$

3.1.4. 시료량의 영향

일반적으로 열분석장치는 시료량을 수 mg부터 수십 mg을 취하여 실험할 수 있어 시료량은 열분석 결과에 큰 영향이 없는 것으로 생각할 수 있으나 mg 정도에서도 시료량의 영향이 있는 경우가 많다. 승온속도 5°C/min, 공기 1기압하에서 ADCA(6.1~7.2 μm)의 시료량 변화에 따른 DSC 열분석 결과를 Table 3에 요약하였다. 일반적으로 일정 승온속도의 조건하에서 시료량을 증가시키면 분해곡선의 피크

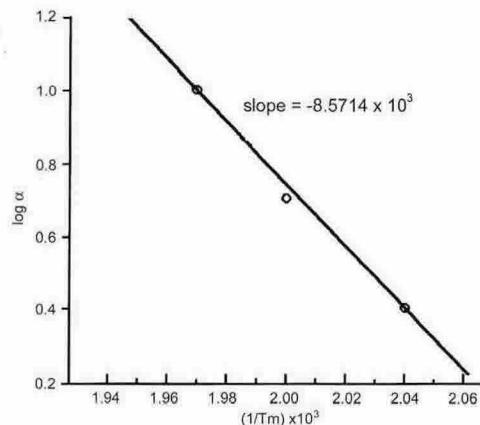


Fig. 2. Relation between heating rate(α) and exothermic maximum temperature (T_m) in thermal decomposition of ADCA by DSC

는 급격하게 발열함으로써 예리해진다. 시료량이 0.51mg에서 2.07mg으로 증가함에 따라 발열개시온도(T_o)는 203.0°C에서 214.3°C로 11.3°C, 발열최고온도(T_m)는 226.2°C에서 227.7°C로 1.5°C, 발열종료온도(T_f)도 233.7°C에서 239.3°C로 5.6°C 각각 증가하였다. 발열량은 시료를 적은 양으로 취하면 시료량의 측정오차, 시료용기내에서의 위치, 입자의 크기 등에 따라서 측정값이 변할 수 있으며 또한 시료량에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 시료량이 많으면 분해시 분해생성물이 용기밖으로 누출되거나 발생된 열이 위쪽으로 방출되어 검출되지 않는 비율이 증가하기 때문이다. 따라서 단위질량당의 발생열량이 작아지는 경향이 있다. ADCA의 경우 시료량 0.47mg에서 2.07mg 범위에서 대략 136~150cal/g의 분해열을 갖는 것으로 나타나 시료량이 증가함에 따라 발열량도 증가하나 그 차이는 그다지 크지 않았다. 일반적으로 DSC에서 발열량을 측정하는 경우는 10% 정도의 오차는 방지할 수 없다고 알려지고 있다⁷⁾.

Table 3. Influence of sample weight on exothermic onset temperature and evolution heat in thermal decomposition of ADCA by DSC

Experimental conditions		Experimental results				
Sample weight(mg)	Heating rate(°C/min)	Initial temperature		Exothermic max temp · (T _m), °C	Exothermic final temp · (T _f), °C	Evolution heat(Q), cal/g
		T _a (°C)	T _o (°C)			
0.51	5.0	192.5	203.0	226.2	233.7	136.4
0.96	5.0	194.1	208.1	226.4	235.5	141.4
2.07	5.0	197.4	214.3	227.7	239.3	150.7

3.1.5. 분위기기체의 영향

입도 $6.1\sim7.2\mu\text{m}$ 인 ADCA 약 1.0mg 을 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 공기와 질소 분위기하에서 압력을 $0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 과 $41.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 로 변화시켰을 때, 분위기기체의 변화가 발열개시온도(T_o)와 발열량(Q)에 미치는 영향에 대한 PDSC 측정결과를 Table 4에 요약하였다. 발열개시온도(T_o)는 분위기기체 압력이 $0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 일 때, 공기중에서 213.69°C 로 질소일때의 214.36°C 와 비슷하게 나타나는 것으로 보아 분위기기체변화에 대한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 이와같은 현상은 $41.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 일때도 유사하게 나타났다. 발열량 (Q)은 $0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 일 때, 공기중에서는 145.5cal/g 로 질소일때의 149.60cal/g 보다 4.10cal/g 작게 나타났지만, $41.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 에서는 공기중에서 389.60cal/g 으로 질소일때의 338.40cal/g 보다 51.20cal/g 크게 나타났다. 이와같은 결과로 볼때, 발열개시온도(T_o)는 대기압이나 고압하에서의 분위기기체 변화에 대한 영향은 거의 없으나, 발열량(Q)은 상압($0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$)하에서는 분위기기체가 질소일때가 공기일때 보다 더 크게 나타나지만 고압($41.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$)하에서는 공기일때가 질소일때 보다 더 크게 나타났다.

3.1.6. 분위기기체의 압력영향

입도 $6.1\sim7.2\mu\text{m}$ 인 ADCA의 PDSC 열분해시 공기중에서 압력을 $0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, $4.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 그리고 $41.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 으로 변화시켰을 때의 열분해곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 것과 같이 ADCA 열분해시 분위기기체인 공기의 압력이 증가하면 피크모양이 더 예리하게 변하면서 발열개시온도(T_o)와 피크온도(발열최대온도)가 저온축으로 이동한다. Table 4에 나타난 것과 같이 압력이 증가하면 발열량(Q) 또한 크게 증가한다. 이와같은 현상은 분위기기체가 질소일 경우에도 유사하게 나타나는데, 이것은 발열개시온도(T_o), 발열최고온도(T_m) 그리고 분해열(Q)이 분위기기체의 압력에 의존한다는 것을 나타낸다. 따라서, 밀폐된 용기에 ADCA를 넣어 가열하면 내압이 상승하여 폭발적인 분해가 일어날 수 있는 위

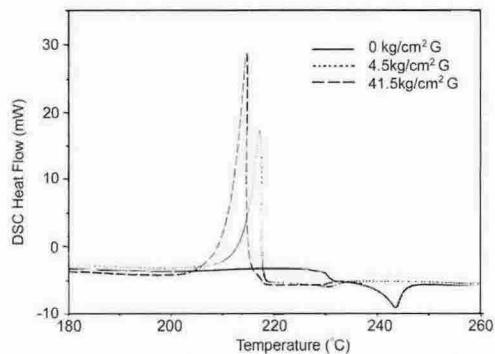


Fig. 3. Influence of air pressure on the decomposition of ADCA by pressure DSC

험성이 있다는 것을 추정할 수 있다. 이와같이 반응성화학물질중에는 대기압하에서 가열하면 증발하거나 승화하여 발열적으로 분해가 일어나지 않아 분해위험성이 없는 안전한 물질로 나타나니 가압하면 별열분해를 일으키는 물질이 있다. 이와같은 반응성화학물질중에는 ADCA 이외에도 5-클로로-1,2,3-싸이아다이아졸(5-Chloro-1,2,3-thiodiazole, CT7), 2-클로로-3-, 5-다이니트로파리딘(2-Chloro-3,5-dinitropyridine)⁸⁾ 등이 알려져 있다. ADCA의 분해열(Q)은 분위기기체인 질소압력에 크게 의존되나 발포제인 아조비스아이소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)의 분해열은 질소압력에 의존하지 않는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 이와같은 분해특성은 ADCA가 분해후에 융해가 일어나는 고체상 분해인데 비하여 (Fig. 3. 참조) AIBN이나 벤조일퍼옥사이드(Benzoyl peroxide, BPO)는 융해후에 분해가 일어나는 액체상 분해가 일어나기 때문이다. 또한, 발포제의 분해온도가 압력의 상승과 함께 높아지는 경향은 가압열천평(Pressure TGA)에 의해서도 확인되고 있다⁹⁾.

3.2. Azo계 염료

아조계 염료 Reactive Red 241, Acid Black 1, Acid Red 57 및 Acid Yellow 49 등 4종을 헬륨 1기압 분위기하에서 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 DSC를 이용하여 분석하였을 때의 결과를 Table 5에 요약하였다. 아조계 염료의 DSC 분석결과에 의하면, 발열개시온도(T_o)는 $300\sim400^\circ\text{C}$ 로서 Coats 등에 의한 결과⁵⁾ 최대허용운전온도 $200\sim300^\circ\text{C}$ 로 매우 높아 발열분해가 일어날 위험성은 매우 적다고 할 수 있다. 이때 발생되는 발열량(Q)도 $2\sim10\text{cal/g}$ 정도로서 매우 낮다. 이와같은 결과는 아조계염료의 구조적인

Table 4. Exothermic onset temperatures and evolution heats of ADCA in air and nitrogen at various pressures

pressure	Initial temperature(T_o), $^\circ\text{C}$		Evolution heat(Q), cal/g	
	air	nitrogen	air	nitrogen
0 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$	213.69	214.36	145.50	149.60
4.5 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$	213.10	214.15	226.15	228.60
41.5 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$	210.95	211.40	389.60	338.40

Table 5. Exothermic onset temperatures and evolution heats of azo type dyes by DSC

No	Substance, (color index)	Sample weight(mg)	Initial decom- position temper- ature, $T_o(^{\circ}\text{C})$	Evolution heat, Q(cal/g)
1	Red 241	1.04	417.81	29.67
2	Black 1	1.00	282.42	1.79
3	Red 57	1.01	427.77	11.79
4	Yellow 49	1.00	377.83	8.55

특성에서 기인된다고 할 수 있는데, ADCA나 AIBN은 아조기(-N=N-) 양쪽에 카보아미드(CONH₂)나 이소부티로니트릴기가 치환되어 있는 반면에 아조계 염료는 아조기(-N=N-)양쪽에 페닐유도체가 치환되어 있어 이들 치환체가 전자적으로 아조기(-N=N-)를 안정화 시켜주는 효과로 인하여 열적으로 안정하다고 생각된다.

4. 결 론

아조계 발포제 ADCA의 입도별 4종과 염료 4종에 대해 DSC를 이용한 위험성평가를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ADCA는 입자의 크기가 작아질수록 발열개시온도(T_o), 발열최고온도(T_m), 발열종료온도(T_f)가 모두 저온축으로 이동하는 경향을 나타내는 것으로 보아 ADCA는 입자의 크기가 미세할수록 보다 낮은 온도에서 발열이 시작되는 것을 알수있었다.

2. 승온속도가 작을수록 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m) 및 발열종료온도(T_f)는 모두 저온축으로 이동하는 경향을 나타내고, 발열최고온도의 역수($1/T_m$)와 승온속도(α)의 대수값(log α)로부터 구한 활성화에너지 $[37.29 \text{ kcal/mol}]$ 였다.

3. ADCA의 DSC 분석결과로 부터 견조, 저장 등의 작업에 있어 취급온도를 100~110°C로 유지하는 것이 안전하다고 할 수 있다.

4. 발열개시온도(T_o)와 발열량(Q)은 대기압에서 분위기기체의 변화에 대한 영향은 거의 없으나 분위기기체의 압력이 증가하면 발열량(Q)은 크게 증가하며 질소일때가 공기일때 보다 더 크게 증가하고 있다.

5. 아조계염료 4종은 발열개시온도가 300~400°C로서 적정취급온도가 200~300°C로 매우 안정하다고 볼 수 있다. 또한 발열량이 2~30cal/g으로서 자가반응성물질이 아닌 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) Korea Fine & Specialty Chemical General Book 1998, Chemical Information Service, pp. 551~553, 1997.
- 2) S. Morisaki, "Thermal Stability and Decomposition Hazard Sponge Blowing Agents," Technical Note of the Research Institute of Industrial Safety (RIIS-TN-81-1, Japan), pp. 1~12, 1981.
- 3) Michael E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, p. 30, 1988.
- 4) R. H. Perry and C. H. Chilton, Chemical Engineering Handbook, 5th, ed., 3-111, 1973.
- 5) C. G. Coates and Riddel, Chemistry and Industry, Vol. 7, p. 84, 1981.
- 6) Homer E. Kissinger, Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 11, 1957.
- 7) S. Morisaki, Thermochim. Acta, Vol. 47, pp. 85~, 1981.
- 8) R. J. Seyler, Thermochim Acta, Vol. 39, pp. 171~, 1980.
- 9) S. Morisaki, K. Komamiya, M. Naito, "Special Reserch on the Thermal Stability of Reactive Materials," 日本産業安全研究所資料 RIIS-SRR-83-1, pp. 1~97, 1983.