

첨가제 사용에 의한 Epoxy Resin 용액의 인화점 측정

하 동 명

세명대학교 보건안전공학과

(2007. 3. 2. 접수 / 2007. 5. 31. 채택)

Measurement of Flash Points of Epoxy Resin Solutions by Using Additives

Ha, Dong-Myeong

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received March 2, 2007 / Accepted May 31, 2007)

Abstract : The knowledge of the flash point of the various liquid substances is required because of process safety and control in industrial fire protection. The epoxy resin is one of versatile resins that has wide selection of using curing agents and additives to achieve various applications such as coatings, adhesives, interior materials, reinforced plastics and electrical insulation. In this study, the lower flash points for p-xylene+epoxy resin, o-xylene+epoxy resin and n-butanol+epoxy resin systems were measured by using Pensky-Martens closed cup tester. The lower flash points for p-xylene+epoxy resin, o-xylene+epoxy resin and n-butanol+epoxy resin systems rapidly increased 80wt%, 90wt% and 95wt% of epoxy resin concentration, respectively. This results serve as a guide to estimate flash point of any epoxy resin solution.

Key Words : flash point, Pensky-Martens closed cup tester, p-xylene+epoxy resin system, o-xylene+epoxy resin system, n-butanol+epoxy resin system

1. 서 론

화재를 예방하기 위해 알아야 할 중요한 특성치 가운데 하나인, 인화점은 산업현장에서 사용되는 물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 결정하는데 사용된다.

공정 상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 화재 및 폭발이 야기될 수 있다. 또한 최근 건축내장재로 사용되고 있는 여러 고분자 화학물질의 연소 특성에 대한 정확한 지식이 없어서 재해의 예방 및 방호 조치가 이루어지지 않는 경우가 많다. 따라서 고분자혼합용액의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 중요한 연소 특성 자료인 인화점에 대한 자료가 필요하다^{1,2)}.

가연성혼합물액체의 인화점 연구는 꾸준히 진행되고 있으나, 내장재인 epoxy resin과 용제 혼합물의 인화점 연구는 거의 없는 실정이다. 그동안 발표된 연구로, Golden Gate Society³⁾는 resin용액 및 마감재 페인트의 인화점 측정 연구를 하였고, Ribicky⁴⁾는 폴

리에스테르와 산이나 스틸렌 혼합물의 인화점 측정하여 온도 증가 추이를 고찰하였다. 또한 Yoon과 Ha 등⁵⁾은 ASTM D92의 Cleveland 개방식 이용하여 epoxy resin에 p-xylene을 혼합하여 인화점 증가 현상을 고찰하였으며, 혼합물의 인화점 예측 방법을 제시한 바 있다. Ha 등⁶⁾은 ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식 이용하여 epoxy resin과 n-butanol을 혼합하여 인화점 증가 현상에 대해 실험적으로 고찰한 바 있다.

최근 산업이 다양화됨에 따라 코팅(coating) 기술 역시 많은 산업분야에 응용되고 있다. 특히 epoxy resin은 내약품성과 접착성, 강인성, 고온특성이 좋아서 도료, 건축, 토목, 전기, 전자, 기타 산업에 많이 이용 있으며, 최근에는 건축 내장 코팅재료로 널리 사용되고 있다. Epoxy resin은 인화점이 약 250°C인 유기물질로서 충분한 화기와 산소가 공급될 때 연소한다. 주로 산업용으로 사용되는 epoxy resin 용액은 epoxy resin에 용제를 혼합하여 저점도 한 것이다. 용제로는 주로 xylenes, toluene, acetone, butanol, MEK, MIBK 등이 사용된다. 일반적으로 epoxy resin

과 함께 사용되는 용매(solvent), 희석제 등이 첨가되는 경우 화재나 폭발의 위험성은 증가하는 대도 불구하고 epoxy resin 용액의 인화점은 거의 제시되지 않고 있다.

본 연구에서는 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 산업현장에서 널리 사용되고 있는 BPA(Bisphenol A)와 ECH(Epichlorohydrine)을 반응시켜 제조한 epoxy resin과 첨가제인 p-xylene, o-xylene 그리고 n-butanol 등을 각각 혼합한 혼합물에 대해 인화점 측정을 하였다. 측정된 자료는 건축 내장에 있어 마감재로 널리 이용되고 있는 epoxy resin 용액의 위험성평가에 도움을 주고자 한다. 또한 본 연구를 통하여 다른 고분자 내장 재료의 위험성평가를 위한 실험적 고찰과 인화점 증가 예측 자료로 활용하는데 있다.

2. 실 험

2.1. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Pensky-Martens 밀폐식(ASTM-D93)장치로서 용매형태의 약스들과 혼탁액, 윤활류, 연료의 평가에 주로 사용된다. 그것은 교반기와 함께 제공되고, 다양한 액체의 인화점 측정을 할 수 있는 특징을 가지고 있다.

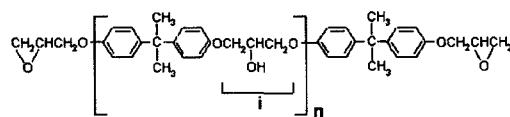
본 실험에 사용된 실험 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다⁷⁻¹⁰⁾.

몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구판 등으로 구성되어 있으며, Test Cup 장치부의 Test Cup은 용량이 100mL 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, Test Cup Handle, 온도계 삽입구, Test Cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴곡축, 140~150회/min을 교반하는 전동기로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(Flame Exposure Device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

2.2. 실험재료

본 실험에서는 p-xylene+epoxy resin 계, o-xylene+epoxy resin 계 그리고 n-butanol+epoxy resin 계를 대상으로 하였으며, p-xylene, o-xylene 및 n-butanol은 순정화학(純正化學)주식회사의 시약 순도 99% 이상을 사용하였고, 고분자 물질은 Dow Chemical Company의 제품 D.E.R. 331 epoxy resin을 사용하였다¹¹⁾.

에폭시 수지는 bisphenol A형으로써 대표적인 에폭시 형태이고, 특성으로는 약한 에폭시 냄새가 나는 무색에서 연황색 액체이다. 제조 방법은 BPA(bisphenol A)와 ECH(epichlorohydrine)을 반응시켜 제조한다. 고분자량의 동족체(homologue)들은 다음의 구조를 갖는다.



여기서 epoxy resin(D.E.R. 331)의 경우에는 n이 0.15의 값을 갖는다.

분자량이 증가하면, i부분에 다른 반응기 -OH기가 생긴다. 이 관능기는 촉매가 있을 경우 anhydride, 유기산 amino 수지, phenolic 수지와 고온에서 반응을 하거나 가교반응을 주기위해서 epoxide기와도 반응을 한다. 일반적으로 이 형태의 수지는 벤젠핵(bisphenol A)이 있기 때문에 자유화전이 힘들다.

성상에 따라 액상과 반 고상, 고상, 그리고 반응성 희석재를 첨가한 희석형과 용제를 첨가한 용제형이 있다. 재료는 내약품성과 접착성 강인성 고온 특성을 좋게 한다. 또한 분자 내에 ether기를 가지고 있어 내약품성이 우수하고, 가소성이 있다. 친수성의 수산기와 소수성의 탄화수소기가 규칙적으로 배열되어 있어 접착성이 우수하다. 대표적 특성치는 Table 1에 나타내었다¹¹⁾.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 순수물질인 epoxy resin과 용매인

Table 1. Physical properties of bisphenol A/epichlorohydrin resin

Properties	Values	Measurement apparatus
CAS number	025085-99-8	-
Flash point(PMCC)	252°C	ASTM D93
Density(at 25°C)	1.16(g/mL)	ASTM D4052
Viscosity(at 25°C)	11,000~14,000cps	ASTM D445
Equivalent epoxide weight	182-192(g/eq)	ASTM D1652
Percentage epoxide	22.4~23.6(%)	ASTM D1652
Epoxide group content	5200~5500(m mol/kg)	ASTM D1652
Color, platinum cobalt	75Max.	ASTM D1209
Epichlorohydrin content	5Max.(ppm)	RPM 900A
Water content	700Max.(ppm)	ASTM E203

p-xylene, o-xylene, n-butanol에 대해 인화점을 측정하였고, 또한 epoxy resin과 각각의 순수물질을 혼합한 p-xylene+epoxy resin계, o-xylene+epoxy resin계 그리고 n-butanol+epoxy resin계의 인화점을 측정하였다. 측정된 순수물질의 인화점은 기준에 제시된 문헌값들과 비교 고찰하였으며, epoxy resin 용액의 인화점 증가 추이를 살펴보았다.

3.1. 순수물질의 인화점

본 연구에서 측정된 실험값과 실험 시 주위기압에 의해 보정된 실험값을 산업현장에서 널리 사용되고 있는 문헌값¹²⁻¹⁵⁾들과 비교하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Comparison of experimental and reported flash points for p-xylene, o-xylene and n-butanol

Compounds	Flash points (°C)					
	T _{exp.}	T _{corrected}	NFPA	Sigma	Lange	Sax
p-Xylene	19	19.33	27	27	27	25
o-Xylene	23	23.07	32	32	32	17
n-Butanol	31	31.33	37	35	35	35

실험 시 주위 기압을 함수로 한 인화점 보정식은 다음과 같다.

$$\text{Corrected } T_f = C + 0.033(760 - P) \quad (1)$$

여기서 C는 인화점의 실험값(°C)이며, P는 실험 시 기압계의 압력(mmHg)이다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 o-xylene의 경우 문헌들에 따라 약 15°C의 차이를 보이고 있으며, 본 실험에서 얻은 23°C의 인화점은 NFPA나 Sigma 문헌보다는 9°C 정도 낮게 측정되었고, Sax의 문헌값보다는 6°C 높게 측정되었다. p-Xylene은 문헌들에 따라 약 2°C 차이를 보이고 있으며, 본 실험값과는 약 6~8°C 정도 높게 제시되고 있다. n-Butanol의 경우는 문헌들에 따라 약 2°C 차이를 보이고 있으며, 본 실험값과는 약 4~6°C 정도 높게 제시되고 있다. 또한, epoxy resin(D.E.R. 331)의 인화점은 254°C로써, 본 제품을 제조한 제조사가 제공하는 MSDS(Material Safety Data Sheets) 자료에 제시된 인화점 252°C와 거의 일치하였다.

문헌들에 제시된 인화점이 다양한 것은 인화점의 측정 방법 및 형태 그리고 여러 인자들에 영향을 받고 있기 때문이다. 따라서 어떤 인화점을 선정했느냐, 즉 선정된 인화점이 어떤 방법과 형태로 측

정했느냐에 따라 본 연구에서 측정된 실험값들과 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 얻은 실험값은 기존 문헌에서 제시한 값보다 낮게 측정되었으므로 이를 물질을 취급하는 공정에서 안전을 위한 중요한 자료가 될 것으로 본다.

일반적으로 인화점은 장치에 따라 약 5~10°C 차이를 보이고 있다. 화학 공정의 안전을 확보하거나 평가할 때 그 기준에 맞는 측정 장치로 측정된 인화점을 선정하는 것이 바람직하며, 부득이 측정이 어려울 경우 가장 최적화된 예측식을 사용할 수 있다. 만약 문헌값들을 이용할 경우에 그 중 가장 낮은 온도를 사용하는 것이 공정 상 안전을 확보할 수 있다고 본다.

3.2. p-Xylene+epoxy resin계의 인화점

Table 3에 p-xylene+epoxy resin계의 질량분율에 따른 실험 자료를 나타내었으며, Fig. 1은 보다 쉽게 질량분율과 하부인화점의 실험 자료를 볼 수 있도록 나타내었다.

Table 3을 살펴보면 epoxy resin의 인화점 실험값이 254°C로써 문헌값의 252°C와 거의 일치하므로 실험값들의 신뢰성을 뒷받침해 주고 있다.

p-Xylene+epoxy resin계에서 epoxy resin의 질량 조성이 어느 조성 부근에서 인화점이 급속히 증가하는 가를 살펴보았다. Epoxy resin의 질량 조성이 80wt% 부근까지는 19~24°C 범위로 일정한 값을 갖다가 80wt%를 지나면서 12°C로 증가함을 보여주고 있다. 혼합물의 임계점이 존재하는 원인은 epoxy resin은 원래 점도가 높은 물질로서 온도가 낮은 범위에서는 epoxy resin의 점도가 낮아지지 않다가 일정온도에 도달하면 epoxy resin의 점도가 낮아지면서 p-xylene의 휘발이 이루어지기 때문인 것으로 사료되어 진다.

Table 3. Experimental data of lower flash points for p-xylene (X₁)+epoxy resin(X₂) system

Weight fractions		Flash points(°C)
X ₁	X ₂	Exp.
0.100	0.000	19
0.906	0.094	21
0.800	0.200	23
0.690	0.310	24
0.605	0.395	23
0.499	0.501	23
0.398	0.602	22
0.307	0.693	22
0.202	0.798	22
0.099	0.901	34
0.057	0.943	40
0.000	1.000	254

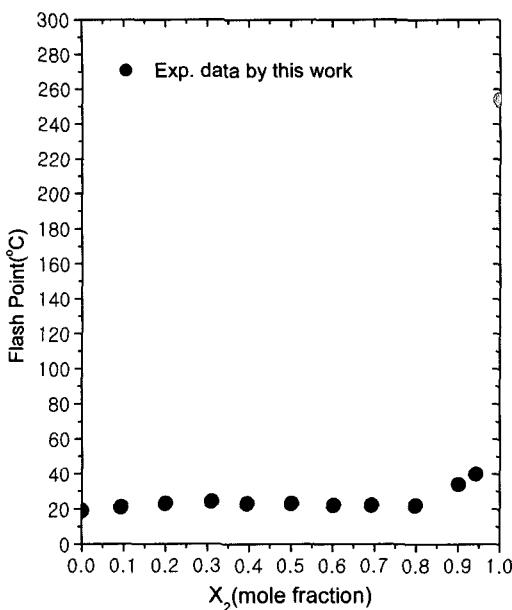


Fig. 1. Experimental data of lower flash points for p-xylene (X_1)+epoxy resin(X_2) system.

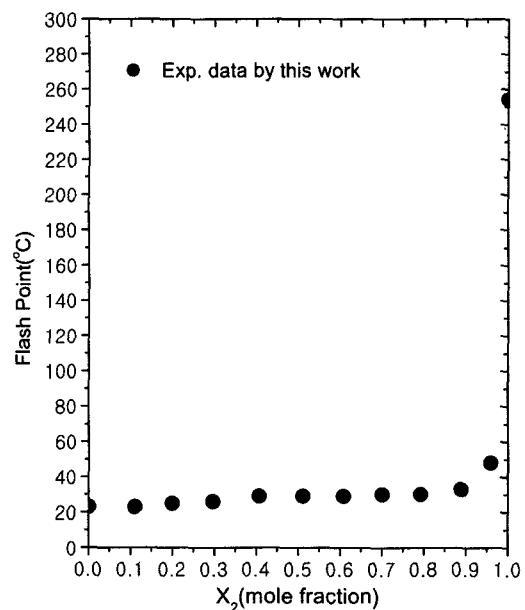


Fig. 2. Experimental data of lower flash points for o-xylene (X_1)+epoxy resin(X_2) system.

3.3. o-Xylene+epoxy resin계의 인화점

Table 4에 o-xylene+epoxy resin계의 질량분율에 따른 실험 자료를 나타내었으며, Fig. 2는 보다 쉽게 질량분율과 하부인화점의 실험 자료를 볼 수 있도록 나타내었다.

o-Xylene+epoxy resin계는 epoxy resin의 질량 조성이 90wt% 부근까지는 23~33°C로서 약 10°C 정도의 증가로 거의 일정한 값을 갖다가 90wt%를 지나면서 15°C로 증가함을 보여주고 있다. 이 같은 원인은 p-xylene+epoxy resin계와 마찬가지로 일정온도에 도달하면 epoxy resin의 점도가 낮아지면서 o-xylene의 휘발이 이루어지기 때문이다.

Table 4. Experimental data of lower flash points for o-xylene (X_1)+epoxy resin(X_2) system

Weight fractions		Flash points(°C)
X ₁	X ₂	Exp.
0.100	0.000	23
0.890	0.110	23
0.801	0.199	25
0.704	0.296	26
0.593	0.407	29
0.489	0.511	29
0.392	0.608	29
0.300	0.700	30
0.208	0.792	30
0.111	0.889	33
0.041	0.959	48
0.000	1.000	254

3.4. n-Butanol+epoxy resin계의 인화점

Table 5에 n-butanol+epoxy resin계의 질량분율에 따른 실험 자료를 나타내었으며, Fig. 3은 인화점의 증가 현상을 보다 쉽게 볼 수 있도록 나타내었다.

Table 5에서 볼 수 있듯이 n-butanol+epoxy resin계는 epoxy resin의 질량 조성이 약 80wt%이하에서 n-butanol과 부분 혼합하여 나타났고, 그 이상의 질량 조성에서는 완전하게 혼합되어 존재한다. 또한 epoxy resin의 질량 조성이 약 80wt%에서 95wt%까지는 26~38°C 범위에서 큰 온도 변화를 보이지 않고 있으며, 약 98wt%에서는 인화점이 58°C로써 급속히 증가하고 있다.

Table 5. Experimental data of lower flash points for n-butanol (X_1)+epoxy resin(X_2) system

Weight fractions		Flash points(°C)
X ₁	X ₂	Exp.
0.100	0.000	31*
0.643	0.357	25*
0.433	0.567	26*
0.318	0.682	28*
0.231	0.769	27*
0.162	0.838	26
0.116	0.884	29
0.074	0.926	36
0.051	0.949	38
0.020	0.980	58
0.000	1.000	254

* Partial mixture

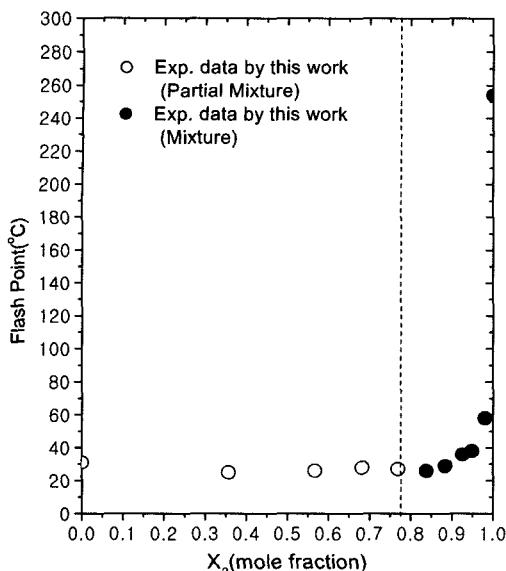


Fig. 3. Experimental data of lower flash points for n-butanol (X_1)+epoxy resin(X_2) system.

특히 n-butanol+epoxy resin계의 경우 완전 혼합이 시작되는 epoxy resin의 질량 조성이 약 80wt%에서 90wt%까지는 순수 n-butanol의 인화점(31°C)보다 낮은 인화점(26~29°C)을 보이는 최소인화점거동(MFPB; minimum flash point behavior)을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 실험값은 이들을 취급하는 공정에서 안전을 확보하는데 중요한 자료가 될 것으로 본다.

이들 현상은 산업 현장 어디서나 널리 쓰이는 epoxy resin과 용제의 혼합물을 취급하는 공정에서 화재 및 폭발을 방지하는 중요한 자료로 사용될 뿐만 아니라 화학 공정상에서 안전을 확보하는 자료로 이용될 것으로 사료된다.

우리는 본 연구에 앞서 p-xylene과 epoxy resin 혼합물의 인화점 예측 방법을 제시한 바 있다⁵⁾. 따라서 본 연구에서 제시한 자료와 예측시의 증기압 연구가 이루어진다면 고분자 혼합용액의 인화점 예측 연구가 가능할 것으로 본다. 또한 epoxy resin 계통의 고분자혼합용액의 인화점 예측 연구를 위해 다양한 용제를 사용한 epoxy resin 혼합물의 실험 자료와 순수 epoxy resin의 증기압 계산식 연구 그리고 폭발한계 연구가 병행되기를 기대한다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pensky-Martens 밀폐식 인화점 장

치를 이용하여 순수물질인 epoxy resin과 용매인 p-xylene, o-xylene, n-butanol에 대해 인화점을 측정하여 기존에 제시된 문헌값들과 비교 고찰하였다. 또한 epoxy resin과 각각의 순수물질을 혼합한 p-xylene+epoxy resin계, o-xylene+epoxy resin계 그리고 n-butanol+epoxy resin계의 인화점을 측정하여 epoxy resin 혼합물을 취급하는 공정에서 안전을 확보하기 위해 인화점 증가 추이를 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) p-Xylene, o-xylene 그리고 n-butanol의 인화점은 각각 19°C, 23°C, 31°C로 측정되었다.

2) p-Xylene+epoxy resin계, o-xylene+epoxy resin계 그리고 n-butanol+epoxy resin계에서 epoxy resin의 질량 조성이 각각 80wt%, 90wt% 그리고 98wt%이상에서 급속한 인화점의 상승을 보였다.

3) n-Butanol+epoxy resin계는 resin의 질량 조성이 약 80wt%이하에서 n-butanol과 부분 혼합하여 나타났다. 그리고 완전 혼합이 시작되는 epoxy resin의 질량 조성이 약 80~90wt%에서는 순수 n-butanol의 인화점(31°C)보다 낮은 인화점(26~29°C)을 보이는 최소인화점거동(MFPB; minimum flash point behavior)을 나타내고 있다.

참고문헌

- 1) V. Babrauskas, "Ignition Handbook", FSP & SFPE, 2003.
- 2) D.A. Crowl and J.F. Louvar, "Chemical Process Safety : fundamentals with applications", Englewood Cliffs, New York, Prentice-Hall, 1990.
- 3) Golden Gate Society for Coating Technology, "Relationship of Flash points of Solvents, Resin Solutions, and Paints", J. of Coatings Technology, Vol. 49, pp. 52~55, 1977.
- 4) J. Rybicky, "Predicting Polyester Flash Points", Modern Plastics, May, p. 156, 1979.
- 5) H.S. Yoon, M.H. Kang, D.M. Ha and K.S. Chung, "Flash Point of p-Xylene and Epoxy Resin Mixture", J. of the Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 15, No. 3, pp. 78~82, 2000.
- 6) D.M. Ha, Y.C. Choi, S.J. Kim and S.J. Lee, "Measurement of Flash Point of n-Butanol and Epoxy Resin Mixture", Proceeding of the KICHE 2003 Spring Annual Meeting, p. 217, 2003.

- 7) D.M. Ha, Y.C. Choi and S.J. Lee, "The Flash Points of Water+n-propanol System Using Closed Cup Measurement Apparatus", J. of the Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 17, No.4, pp. 140~145, 2002.
- 8) D.M. Ha, Y.C. Choi and S.J. Lee, "The Lower Flash Point of the n-Butanol+n-Decane System", T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 17, No. 2, pp. 50~55, 2003.
- 9) D.M. Ha, Y.C. Choi, S.J. Lee and H.J. Oh, "Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester", HWAHAK KONGHAK, Vol. 41, No. 2, pp. 186~191, 2003.
- 10) D.M. Ha, Y.C. Choi and S.J. Lee, "Prediction and Measurement of the Lower Flash Points of Flammable Pure Substances", Proceedings of the Sixth Asia-Oceania Symposium of Fire Science and Technology, pp. 410~415, Daegu, Korea, 2004.
- 11) Dow Chemical Co. Ltd., Dow Epoxy Resins Product Stewardship Manual, Safe Handling and Storage, #296-00312, D.E.R. 331, 2001.
- 12) N.I. Sax, "Dangerous Properties of Industrial Materials", Van Nostrand Co., New York, 1984.
- 13) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 14) J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 4th ed., McGraw-Hill, Inc., 1992.
- 15) R.E. Lenga. and K.L. Votoupal, "The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Vol. I -Vol. III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.