

## DSC를 이용한 터셔리부틸퍼옥시말레이트의 열분해특성에 관한 연구

†이정석·최이락·한우섭

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원  
(2020년 2월 19일 접수, 2020년 6월 17일 수정, 2020년 6월 18일 채택)

### Study on the Thermal Decomposition Characteristics of the Tert-butylperoxymaleate using the DSC

†Jung-Suk Lee · Yi-Rac Choi · Ou-Sup Han

Occupational Safety and Health Institute, KOSHA  
(Received February 19, 2020; Revised June 17, 2020; Accepted June 18, 2020)

#### 요약

터셔리부틸퍼옥시말레이트(Tertbutylperoxymaleate : TBPM)는 인조대리석 제조에 사용되는 개시제 조성물의 원료로 유기과산화물의 일종이다. 본 연구에서는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 공기 및 질소 분위기에서 TBPM의 열분해특성을 평가하였다. TBPM은 반응 분위기와 관계없이 130 °C 이하에서 급격한 분해에 의한 발열을 나타냈다. 그리고 동적방법을 이용한 속도론적 평가에서 방법에 따라서 203~217 kJ/mol의 활성화에너지를 보였으며, Model-free 방법에 의한 분석에서는 118~232 kJ/mol의 활성화에너지를 갖는 것으로 평가되었다. 그리고 도출된 활성화에너지를 이용하여 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 ADT<sub>24</sub>는 (80~95) °C로 평가되었다.

**Abstract** -Tertbutylperoxymaleate is the one of the organic peroxides used as a raw material of initiator formulations of artificial marble manufacturing. In this study, the thermal decomposition characteristic of TBPM was evaluated using the differential scanning calorimeter in the air and nitrogen circumstance. Regardless of the reaction atmosphere, TBPM showed the exothermic peak due to the drastic decomposition reaction below 130 °C. The activation energy estimated by dynamic methods had a range of 203~217 kJ/mol and that estimated by model-free analysis method had a range of 118~232 kJ/mol with a thermal conversion. And the ADT<sub>24</sub>, the temperature that lead to the maximum heating rate within 24 hours, was evaluated as (80~95) °C using the estimated activation energy.

**Key words** : tertbutylperoxymaleate, DSC, activation energy, thermal stability, ADT<sub>24</sub>

#### 1. 서론

일반적으로 유기과산화물은 분자구조에 열역학적으로 불안정한 과산화결합을 갖고 있기 때문에 열이나 빛에 의해서 쉽게 분해되어 반응성 라디칼을 생성한다. 이러한 특성 때문에 유기과산화물은 중합개시제, 가교제 등 화학산업에서 다양한 목적으로 사용되지만, 동시에 화재 폭발 등 화학사고의 원인이 되기도

한다. 일본소방연구보고서[1]에 의하면 1997년부터 2006년까지 일본에서 유기과산화물에 기인한 화재폭발 사고가 15건 발생했으며, 이 중 약 70 %는 화학반응열 및 자연발열에 기인하는 것으로 나타났다.

따라서 통상 시중에 유통되는 유기과산화물은 취급상의 안전성을 확보하기 위하여 다양한 방법을 사용한다. 수분이 함유된 페이스트형태의 벤조일퍼옥사이드(BPO)나 불활성용제를 이용하여 희석된 형태의 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO)가 대표적인 예라고 할 수 있다.

유기과산화물의 잠재적 위험성은 다양한 방법으로

†Corresponding author:suk1139@kosha.or.kr  
Copyright © 2020 by The Korean Institute of Gas

평가할 수 있으며 이와 관련된 많은 연구들이 수행되었다. 정두균[2] 등은 개량된 밀폐압력용기 시험기를 이용하여 MEKPO와 황산의 혼합에 의한 폭발압력거동을 측정함으로써 과산화물과 이물질의 혼입에 대한 위험성을 평가하여 이물질인 산의 양이 증가할수록 분해개시온도가 낮아짐을 확인하였다. 김관웅[3] 등은 열중량분석(TGA) 등 다양한 열량 분석방법을 활용하여 BPO 등 국내유통량이 많은 3종류의 유기과산화물의 열분해특성에 대해 연구하였다. Tseng[4] 등은 DSC를 이용하여 아크릴수지 제조공정에서 경화제로 사용하는 MEKPO의 분해반응에 대하여 연구하였고, 한우섭 등[5]은 DSC를 이용하여 반응성유기물 분진의 열적분해 특성과 분진폭발특성의 관계에서 대해서 연구하였다. Fischer[6] 등은 분해반응과 관련된 미소열량계 측정결과를 활용함에 있어서 등은 방법과 동적방법을 활용한 다양한 모델에 대해서 검증하고, 자기촉매분해반응을 해석함에 있어서 미소열량계 활용에 대해서 고찰하였다.

시차주사열량계(DSC)는 시료에 발생하는 엔탈피 변화와 전이를 이용하여 화학물질의 열화학특성을 평가하는데 주로 사용되는데, 온도제어 방법에 따라서 등온방법(isoperibolic method)과 동적방법(dynamic method)으로 활용할 수 있다. 이 중에서 비교적 짧은 시간 안에 넓은 온도범위에서 화학물질의 열화학특성을 확인할 수 있는 동적방법이 많이 사용된다.

본 연구에서는 인조대리석 개시제 조성물 생산 과정에서 발생한 화재 및 폭발사고의 원인규명을 위하여 DSC를 이용하여 터셔리부틸퍼옥시말레이트(TBPM)의 열분해특성을 평가하였다. TBPM은 유기과산화물의 일종으로 아크릴계 수지를 이용한 인조대리석용 개시제의 원료로 사용된다. 사고가 발생한 사업장은 건조 및 분쇄 등의 단위공정에서 고순도 고체형태의 TBPM을 사용한 것으로 확인되었다. 따라서 화재폭발의 위험성이 높은 TBPM을 동적방법에 의한 DSC 분석을 통해서 열적 분해특성을 평가하고, 분해반응에 대한 속도론적 데이터를 도출하고자 한다. 그리고 그 결과를 활용하여 최대발열속도 도달시간 등의 안전데이터를 제공함으로써 관련 화학물질을 사용하거나 취급하는 산업현장의 사고예방에 기여하고자 한다.

## II. 실험

### 2.1. 실험물질

본 연구에서는 화재사고가 발생한 공정에서 채취한 TBPM을 평가대상 물질로 선정하였으며, Fig. 1에 시료 외형과 체적평균입도분포 결과를 나타냈다.

제조사 물질안전보건자료에 의하면 대상물질은

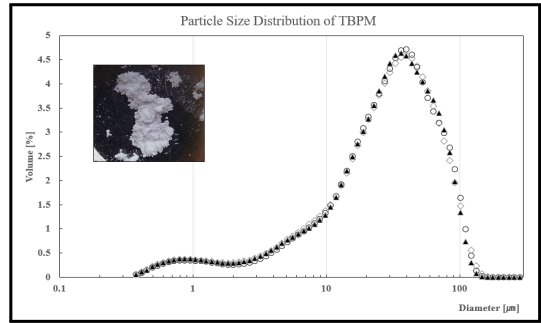


Fig. 1. Shape and volumetric particle size distribution of TBPM.

Table 1. Results of particle size analysis for TBPM

		particle size [µm]		
		<10 %	<50 %	<90 %
Vol. ave. (Dv)	1	5.33	31.37	76.63
	2	5.92	31.92	79.21
	3	5.35	31.42	77.78
	mean	5.53	31.57	77.87
No. ave. (Dn)	1	0.42	0.58	1.00
	2	0.42	0.58	1.01
	3	0.42	0.58	1.00
	mean	0.42	0.58	1.01

Table 2. Summary of DSC1 Specification

Item	Spec.
Temperature range	(-50 ~ 700) °C
Temperature accuracy	± 0.2 °C
Temperature precision	± 0.02 °C
Heating rate	(0.02 ~ 300) °C/min
Calorimetric resolution	0.04 µW

흰색의 고체입자로서 NFPA의 보건과 화재 지수가 각각 3이며, 흐름특성이 좋지 않아서 입자 간에 뭉치는 특성이 있다. 이러한 특성은 레이저 회절방식을 이용한 입도분석[7]결과에서 분명하게 확인할 수 있다.

Table 1은 건식분산방법을 이용한 TBPM의 입도

분석결과를 요약하여 나타낸 것으로 3회 측정된 결과에서 50 % 누적평균 기준으로 체적평균 직경(Dv)과 수평균 직경(Dn)이 각각 약 31.57  $\mu\text{m}$ 과 0.58  $\mu\text{m}$ 로 평가되었다. 이러한 두 평균입경 결과 값의 차이는 1차 입자의 뭉침에 의한 2차입자의 형성에 기인한다고 할 수 있다.

## 2.2. 실험장치 및 방법

TBPM의 열분해 특성을 평가하기 위해서 본 연구에서는 Mettler Toledo사에서 제작한 시차주사열량계인 DSC1을 사용하였으며, 그 사양을 요약하여 Table 2에 나타내었다. DSC1을 이용한 TBPM의 열분해 특성은 기본적으로 미국재료시험회의 열안정성평가방법[8]을 준용하였으며, 관련 규격에서 규정하는  $T_o$ ,  $T_e$ ,  $T_p$  및  $\Delta H$ 는 본 연구에서 각각  $T_i$ ,  $T_o$ ,  $T_{max}$  및  $Q$ 를 의미한다. 약 (1 ~ 2) mg의 시료를 40  $\mu\text{l}$ 의 알루미늄 재질의 용기에 투입한 후 상부 뚜껑에 작은 구멍을 뚫고 가열로 외부와의 접촉을 유도하였다. 그리고 분위기 조건에 따른 열적분해 특성변화를 알아보기 위하여 가열로 외부는 약 50 l/min의 속도로 질소와 공기를 흘려주었으며, 승온속도를 (5 ~ 30)  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 변화시키면서 시료를 가열하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1. TBPM의 열분해 특성평가

공기 및 질소 분위기에서 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열한 TBPM의 DSC 분석결과를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 DSC를 이용한 화학물질의 열분석에서 유기 물질은 공기 분위기에서 산화에 의한 반응이 분해반응보다 먼저 시작되기 때문에 발열개시 온도가 낮아지는 경향을 보인다.

그러나 Fig. 2와 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 TBPM은 질소 및 공기분위기에서 발열경향에 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며, 이는 열적 분해반응 특성 매개변수를 요약하여 나타낸 Table 3에서 더욱 분명하게 나타난다.

Table 3에서  $T_i$ 는 개시온도로 시료의 온도가 점진적으로 증가하면서 발열에 의한 발열속도 peak이 baseline을 벗어나기 시작하는 온도를 의미하며,  $T_o$ 는 발열 peak의 접선과 baseline의 접선이 만나는 외삽개시온도를 의미한다. 그리고  $T_{max}$ 는 전체 온도구간에서 최대발열속도가 나타나는 온도이며,  $Q$ 는 해당 발열반응으로 시료가 외부로 방출하는 단위 질량당 총 발열량을 의미한다.

Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 TBPM은 시료 주변의 산화성 분위기와 관계없이 약 120  $^{\circ}\text{C}$  부근에서

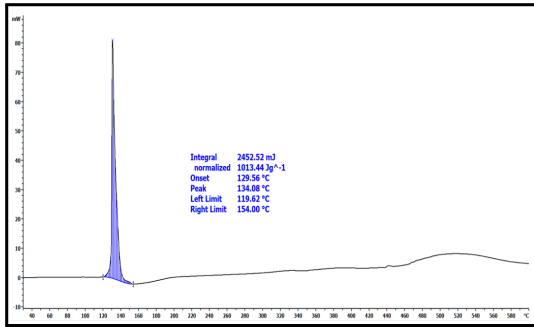


Fig. 2. Calorimetric thermogram of TBPM in DSC analysis under air purge condition.

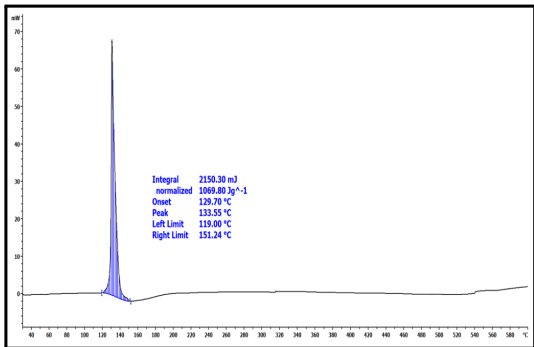


Fig. 3. Calorimetric thermogram of TBPM in DSC analysis under nitrogen purge condition.

Table 3. Summary of DSC analysis of TBPM

	$T_i$	$T_o$	$T_{max}$	$Q$
	$^{\circ}\text{C}$			$\text{J/g}$
Air	120	129.6	134.1	1013
N2	119	129.7	133.6	1070

발열이 개시되어 약 134  $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대발열속도를 나타냈으며, 약 1000 J/g의 열량을 방출하는 것으로 관측되었다. 특히 발열개시 후 온도에 따른 발열속도의 증가경향과  $T_o$ 와  $T_{max}$ 의 차이가 약 5  $^{\circ}\text{C}$ 로 매우 작게 나타났는데, 이는 해당온도에서 발열반응이 매우 급격하게 발생되었음을 의미한다. 이러한 급격한 발열경향은 벤조일퍼옥사이드와 같은 유기과산화물이 전형적으로 보이는 자기가속적 분해반응과 유사하다고

볼 수 있다.

따라서 TBPM 의 열분해 반응은 분위기와 상관없이 개시온도 및 발열량의 변화에 차이가 없는 특성을 보이며, 이는 온도가 상승됨에 따라서 열적산화(thermal oxidation)에 의한 반응보다는 열적분해(thermal decomposition)에 의한 반응이 지배적으로 발생함을 의미한다. 이러한 열화학적 특성은 화학물질을 취급하는 공정에서 일반적으로 실시되는 질소치환 등의 불활성 가스에 의한 화재폭발 억제 방법이 TBPM 에 대해서는 통용될 수 없으며 열분해에 의한 잠재적 위험성을 저감시킬 수 없음을 의미한다.

### 3.2. TBPM 열분해 반응의 속도론적 해석

화학반응의 속도론적 해석은 Arrhenius 식으로 표현되는 반응 속도식을 표현하기 위하여 활성화에너지( $E_a$ )와 빈도계수( $k$ )의 관계를 결정하는 것이라 할 수 있다. 동적방법에 의한 속도론적 해석은 화학물질이 반응함에 있어서 분석대상이 되는 시료의 가열속도( $\beta$ )와 최대발열속도를 나타내는 최대온도( $T_{max}$ ) 사이에 수학적 관계가 있음을 전제로 하며, 지금까지 다양한 모델들이 제안되었다. 본 연구에서는 이러한 모델 중에서 1차 반응을 전제로 가열속도의 로그값과 최대온도의 역수가 선형적 관계에 있음을 가정한 Ozawa 방법[9]과 이를 보완한 Kissinger 방법[10] 및 ASTM E 698 방법[11]을 사용하였다.

$$\log \beta = \log \left( \frac{kE_a}{R} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (1)$$

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_{max}^2} \right) = \ln \left( \frac{kR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (2)$$

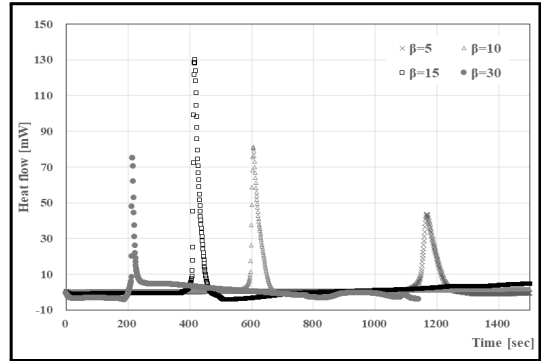
$$E_a = 2.303 \frac{R}{D} \frac{d \log \beta}{d(1/T_{max})}, \quad (3)$$

$$k = \frac{\beta E_a \exp(E_a/RT_{max})}{RT_{max}^2}$$

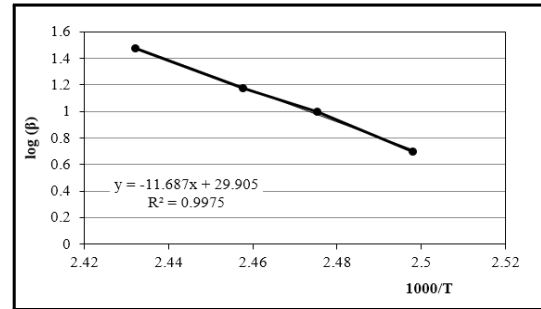
식 (1)부터 식 (3)은 각각 Ozawa, Kissinger 및 ASTM 에서 제안한 가열속도와 최대온도의 관계를 나타낸다. 각 모델을 활용하여 화학반응에 대한 속도론적 해석을 위해서는 동적방법을 이용하여 각기 다른 가열속도에서 측정된 최소 3개 이상의 DSC 데이터가 필요하다. 앞서 열분해 특성 평가에서 사용한 조

**Table 4.** Summary of major parameters used in kinetic analysis

$\beta$ [°C/min]	5	10	15	30
$T_{max}$ [°C]	127.2	130.8	133.8	138



**Fig. 4.** DSC curves of TBPM with different heating rates.



**Fig. 5.** Correlation between heating rate and maximum temperature plotted by the Ozawa model.

건을 기준으로 서로 다른 4개의 가열속도 조건에서 TBPM 의 DSC 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그리고 각각의 결과로부터 속도론적 해석을 위한 모델에 적용하기 위한 주요 매개변수를 요약하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 가열속도가 증가할수록 최대발열속도가 발생하는 최대온도( $T_{max}$ )는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 가열속도가 증가할수록 분석시간이 짧아지면서 시료 내에 축열 효과가 감소하는데 기인하는 것으로 발열반응을 동

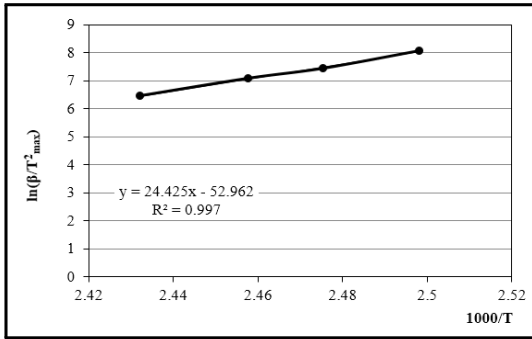


Fig. 6. Correlation between heating rate and maximum temperature plotted by the Kissinger model.

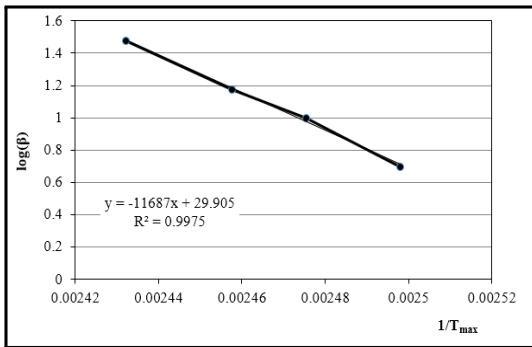


Fig. 7. Correlation between heating rate and maximum temperature plotted by the ASTM model.

반하는 화학물질에 대한 DSC 분석에서 나타나는 일반적인 현상이다.

앞서 도출된 결과와 식 (1)부터 식 (3)으로 표현되는 모델을 활용하여 TBPM 분해반응의 활성화에너지 및 빈도계수를 산출하기 위한 가열속도와 최대온도와의 관계를 도식화하여 Fig. 5부터 Fig. 7에 나타내었다.

본 연구에서 속도론적 해석을 위해서 사용한 모델들은 모두 가열속도의 로그값과 최대온도가 선형적인 관계에 있음을 가정한다. 따라서 각각의 그래프에서 얻어진 기울기와 절편으로부터 TBPM의 열분해 반응에 대한 활성화에너지와 빈도계수를 산출할 수 있으며, 모델별로 그 결과를 요약하여 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 TBPM의 열분해 반응은 모델에 따라서 203~217 kJ/mol의 활성화에너지를 갖는 것으로 나타났다.

모델별로 결과 값에 차이가 발생하는 것은 해당 모

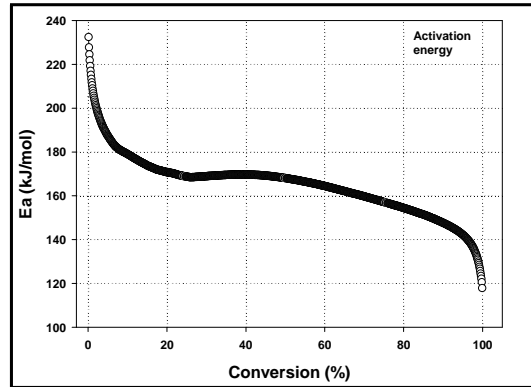


Fig. 8. Activation energy of TBPM estimated by the Model-Free Kinetic Software of Mettler Toledo.

Table 5. Summary of kinetic parameters of TBPM using the different evaluation models

Parameter	Unit	Ozawa	Kissinger	ASTM E 698
Ea	kJ/mol	212.78	203.09	217.02
k	/min	3.14E25	2.25E27	1.72E28

델을 수립하는데 다른 가정을 전제하기 때문이라고 할 수 있다. 예를 들어 Ozawa 모델의 경우는 등전환율(iso-conversion)을 가정하는데, 이는 Arrhenius 방식의 반응 속도 표현에서 1차 반응을 가정하고 동적방법에 따라 측정된 결과를 활용함에 있어서 최대온도에서 전환율이 동일함을 가정한다. 최근에는 이러한 모델에 따른 차이를 극복하는 방법들이 개발되었으며, 대표적인 예로 Vyazovkin 방법을 적용한 Model-Free kinetic analysis를 들 수 있다. 이 방법은 기본적으로는 동적방법과 동일하게 3개 이상의 다른 가열속도에서 얻어진 온도와 발열속도의 데이터를 필요로 한다. 하지만 전환율 함수에 관한 정보가 없어도 분석대상 반응의 활성화에너지를 추정할 수 있기 때문에 단일 반응이 아닌 분해반응처럼 복잡한 메커니즘이 있는 경우에 적용할 수 있는 것으로 알려져 있다.

Fig. 8은 본 연구에서 사용한 DSC1의 제작사인 Mettler Toledo사에서 개발한 Model free kinetic software[12]를 이용하여 TBPM 분해반응에 대한 활성화에너지를 평가한 것으로 열적 전환율(thermal conversion)에 따라서 118~232 kJ/mol의 활성화에너지를 갖는 것으로 평가되었다.

### 3.3. TBPM의 열적 안정성 평가

화학물질의 열적 안정성은 다양한 지표들로 표현될 수 있는데 최대발열속도도달시간(TMR : Time to Maximum Rate)과 24시간 이내에 TMR 에 도달하는 온도인 ADT<sub>24</sub>가 대표적이라고 할 수 있다. 이러한 지표들은 화학반응의 속도론적 데이터인 활성화에너지 등을 입력값으로 식 (4)를 이용하여 예측할 수 있다.[13]

$$TMR = \frac{C_p R T^2}{Q_{ref} \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) E_a} \quad (4)$$

식 (4)에서 T<sub>ref</sub> 는 Q<sub>ref</sub> 를 산출하기 위한 참고 온도로서 Kelvin 스케일로 표현되며, 본 연구에서는 TBPM 의 열분석 결과에서 베이스라인을 이탈하는 발열개시온도로 설정하였다. 그리고 Q<sub>ref</sub> 는 가열속도 (β)가 10 °C/min 인 경우를 기준으로 발열개시로 인지되는 시점에서 분석에 사용된 DSC의 검출한계와 시료의 투입 양을 기준으로 설정하였다. 이상의 정보를 바탕으로 TBPM 의 열적분해 반응에 있어서 온도에 따른 최대발열속도도달시간을 추정하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 볼 수 있는 바와 같이 TBPM 의 열분해 반응에 대한 TMR 은 활성화에너지에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 특히 안전온전 조건을 검토하거나 비상시나리오 설정을 위해서 사용하는 평가지표 중의 하나인 ADT<sub>24</sub>는 모델에 따라서 차이가 있으나 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 그 범위가 (80 ~ 95) °C 사이에 있는 것으로 평가되었다. 이는 TBPM 이 해당 온

도범위에 있는 경우에 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하여 급격한 분해 반응이 발생할 수 있는 가능성을 의미하는 것으로 해당 물질을 취급하는 공정의 온도조건 설정을 위한 가이드라인으로 활용할 수 있다.

## IV. 결론

본 연구에서는 인공대리석을 제조하는데 사용하는 개시제 조성물 원료의 주요 성분 중에서 유기과산화물의 일종인 TBPM 을 대상으로 DSC 를 이용하여 열분해 특성을 평가하였다. 그리고 동적방법을 이용하여 분해 반응에 대한 속도론적 해석을 실시하였다. 그리고 분석결과와 속도론적 데이터를 활용하여 실제 제조공정에서 안전성 확보를 위해서 활용할 수 있는 지표인 TMR 과 ADT<sub>24</sub>를 추정하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TBPM 은 분위기와 상관없이 120 °C 부근에서 발열이 개시되어 약 1000 J/g 의 발열량을 나타냈으며, 발열개시온도와 최대온도의 차이가 약 5 °C 정도로 작아서 매우 급격한 발열경향을 보였다.

(2) 동적방법을 활용한 TBPM 분해반응에 대한 속도론적 해석결과, 동일 전환율을 가정한 경우에 모델에 따라서 203~217 kJ/mol 의 활성화에너지를 갖는 것으로 평가되었으며, 전환율 함수에 관한 정보가 필요하지 않은 Model-free 방법에서는 118~232 kJ/mol 의 활성화에너지를 갖는 것으로 평가되었다.

(3) DSC 결과와 속도론적 데이터를 활용하여 TBPM 의 열적안정성을 평가한 결과, TMR 은 활성화에너지에 따라서 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며, 모델에 따라 차이가 있으나 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 ADT<sub>24</sub>가 (80 ~ 95) °C 범위에 있는 것으로 평가되었다.

이상의 결과로부터 TBPM 은 온도에 따라서 산화성 분위기의 충족여부와 상관없이 열적분해 반응이 지배적으로 발생하기 때문에 화학물질 제조공정 및 취급 장소에서 일반적으로 사용하는 질소 등에 의한 불활성화는 해당 물질의 잠재적 위험성에 대한 안전대책으로는 부족한 것으로 평가되었다. 또한 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도가 100 °C 미만이기 때문에 건조나 제품보관 등의 공정조건 설정이나 비상시나리오 설정 등을 검토함에 있어서 충분한 주의를 기울일 필요가 있는 것으로 확인되었다.

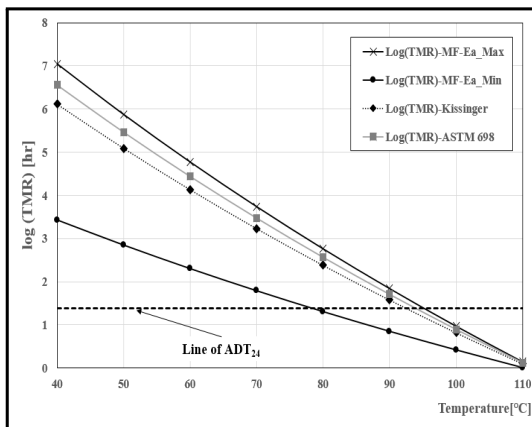


Fig. 9. Variation in estimated TMR with the various kinetic analysis models for TBPM decomposition reaction.

### 사용기호

- $C_p$  : heat capacity of materials, [J/kg · K]  
 $D$  : correction factor for eq. (3), [-]  
 $E_a$  : activation energy, [kJ/mol]  
 $k$  : pre-exponential factor, [1/min]  
 $Q_{ref}$  : heatflow rate at Tref, [W/kg]  
 $R$  : gas constant, [J/K · mol]  
 $T$  : sample temperature for eq. (4), [K]  
 $T_{max}$  : temperature at which the maximum heat flow rate generate [K or °C]  
 $TMR$  : time to maximum rate, [hr]  
 $T_{ref}$  : reference temperature for eq. (4), [K]

### 그리스 문자

- $\beta$  : constant for eq. (3), [°C/min] or [K/min]

### REFERENCES

- [1] 일본소방연구회, “유기과산화물의 화재폭발사고 사례와 이상발생후의 경과분석”, 소방연구보고서-II, 106, (2009)
- [2] Jung, D. K., Choi, J. W. and Choi, I. G., “A Study on the Explosion Pressure Behavior of Methyl Ethyl Ketone Peroxide with Addition of Sulfuric Acid”, *KIGAS*, 8(4), 50-54, (2004)
- [3] Kim, K. E., “Thermal Decomposition Characteristics of Organic Peroxides”, *KOSHA*, (2001)
- [4] T. M. Tseng, T. T. Chang, T. S. Su, C. M. Shu, “Study of thermal decomposition of methyl ethyl ketone peroxide using DSC and simulation”, *Jol. Hazardous Materials*, 142(3), 765-770, (2007)
- [5] Han, O. S., Han, I. S., Choi, Y. R. and Lee, K. W., “Explosion Properties and Thermal Stability of Reactive Organic Dust”, *KIGAS*, 15(4), 7-14, (2011)
- [6] S. Fischer, G. Krahn, B. Reimer, “Evaluation of microcalorimetric measurements in terms of information content for decomposition reactions”, *Thermochemica Acta*, 445, 160-167, (2006)
- [7] KS A ISO 13220, “Particle size analysis Laser diffraction methods - Part 1 General principles”, (2014)
- [8] ASTM E 537-12, “Standard Test Method for The Thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry”, (2012)
- [9] T. Ozawa, “Estimation of activation energy by iso-conversion methods”, *Thermochemica Acta*, 203, 159-165, (1992)
- [10] Roger L. Blaine, Homer E. Kissinger, “Homer Kissinger and the Kissinger equation”, *Thermochemica Acta*, 540, 1-6, (2012)
- [11] ASTM E 698-01, “Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials”, (2001)
- [12] METTLER TOLEDO, “STARe Software Option Advanced Model Free Kinetics”
- [13] F. Stoessel, “Thermal Safety of chemical processes-Risk Assessment and Process Design”, *WILEY-VCH*, 54-7, (2008)