

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



화학사고 예방 및 원인규명을 위한

에폭시 수지 원료의 위험성평가

2011년도 위험성평가 보고서

에폭시 수지 원료의 위험성평가

요 약 문

에폭시수지 제조업체에서 에피클로로히드린[Epichlorohydrin(ECH)]과 4,4-메틸렌디아닐린[4,4-Methylenedianiline (MDA)]의 혼합물이 적하탱크 내부에서 급격히 반응하여 폭발 및 화재가 발생하였다.

본 보고서에서는 상기의 사업장에서 발생한 화재 사고의 원인물질인 ECH와 MDA에 대하여 혼합물에 대한 온도 기록, 열분석(DSC, TGA), 가속열량시험기(ARC)의 시험을 실시하여 해당 물질의 열안정성과 관련된 시험 결과를 제공함으로써 사고 발생의 원인을 규명하고 안전 대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방에 기여하고자 하였다.

혼합물의 온도변화를 기록한 결과, ECH와 MDA는 가열이나 촉매 없이도 반응이 서서히 진행되어 62 °C 부근에서부터 온도가 급격히 상승하기 시작하였다. 냉각장치가 없을 경우, 반응폭주가 발생하여 급격한 온도상승이 일어나면서 ECH의 끓는점 이상으로 가열되면서 미반응 ECH가 휘발되어 증기압에 의해 폭발이 일어날 위험이 매우 큰 것을 알 수 있었다. DSC를 이용한 시험 결과, ECH와 MDA 혼합물의 가열에 따른 반응거동은 승온속도에 따라 약간의 차이는 있으나 70 ~ 80 °C 사이에서 서서히 발열이 시작되었으며 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 감소하다가 40 ~ 100 % 구간에서 약 56 kJ/mol의 거의 일정한 값을 나타내었다. TGA를 이용한 시험 결과, 혼합물의 경우, (40 ~ 500) °C의 온도범위에서 2단계로 중량변화가 일어나는데 첫 번째는 (43 ~ 139) °C에서 65 %, (195 ~ 440) °C에서 16 %가 감소하였다. 1단계 중량감소는 SDTA 그래프에서 흡열을 수반하는 것으로 보아 미반응 ECH와 MDA의 증발



및 용융에 의한 것으로 판단할 수 있으며, 2단계 중량감소는 미반응 MDA의 증발과 동시에 ECH와 MDA의 반응물이 분해되는 것으로 추정된다.

ARC 시험 결과, 시료의 발열개시온도가 아주 낮고 TMRad가 8시간 이하이며, 온도상승속도 또한 매우 빠른 것으로 나타났다. 따라서 실제 공정에서 냉각이 없는 저장탱크 등에 에폭시수지 원료로 조제된 시료를 보관하게 되면 반응으로 생성된 열이 외부로 제거되지 않는 준 단열상태(quasi-adiabatic condition)되어 저장탱크의 온도는 최대 245.6 °C까지 상승할 수 있다. 상온에서 저장된 시료가 반응열에 의하여 약 50 °C 부근까지 도달하게 되면 최대온도까지 약 60분 만에 도달하게 되어 미반응물의 끓는점 부근에서 급격한 압력 상승으로 폭발할 수 있음을 보여주었다.

위의 실험결과를 종합하면 ECH와 MDA는 가열이나 촉매 없이도 반응이 일어나기 때문에 혼합물을 저장하는 적하탱크에도 반드시 냉각장치를 설치해야 하며 반응이 진행될 경우 이를 감지할 수 있는 모니터링 장비도 설치해야 한다. 또한 열량계 등을 이용하여 반응위험성을 검토한 후 저장온도 및 저장시간 등을 설정해야 할 것이다.

중심어 : 에폭시, Epichlorohydrin, Methylenedianiline, 열안정성, DSC, TGA, ARC

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 공정 및 평가대상 물질	2
3. 평가 범위 및 평가 항목	2
II. 시험 장비 및 방법	4
1. 시간에 따른 온도 기록	4
2. 열분석(DSC, TGA, HP DSC)	5
3. 가속속도열량계(ARC ; Accelerating Rate Calorimeter)	12
III. 결과 및 고찰	15
1. 시간에 따른 온도 기록	15
2. 열분석(HP DSC, DSC, TGA)	16
5. 가속속도열량계(ARC)	27
IV. 결론 및 안전대책	31
참고문헌	34



표 차례

<표 1> ECH와 MDA의 물리화학적 특성	2
<표 2> 열분석 측정방법의 종류	5
<표 3> DSC measuring cell 사양	7
<표 4> TGA 사양	9
<표 5> HP-DSC 사양	11
<표 6> DSC 및 TGA 시험조건 요약	17
<표 7> 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간	24
<표 8> ARC 결과 요약	27

그림 차례

[그림 1] 온도 기록 장비	4
[그림 2] DSC 장비 사진	6
[그림 3] TGA 장비 사진	8
[그림 4] HP-DSC 장비 사진	10
[그림 5] ARC 장비 사진 및 측정 과정	13
[그림 6] ECH와 MDA 혼합물의 시간에 따른 온도 변화	15
[그림 7] ECH의 HP DSC curve	18
[그림 8] MDA의 HP DSC curve	18
[그림 9] 5 °C/min의 승온속도로 가열한 DSC curve	21
[그림 10] 승온속도에 따른 DSC curve	21
[그림 11] 온도에 따른 전환율 변화 curve	22
[그림 12] 전환율에 따른 활성화에너지 변화 curve	23
[그림 13] 각 온도에서 시간에 따른 전환율 변화	23
[그림 14] ECH의 TGA curve	25
[그림 15] MDA의 TGA curve	26
[그림 16] ECH+MDA 혼합물의 TGA curve	26
[그림 17] 시간에 따른 시료의 온도변화	28
[그림 18] 시료의 온도에 따른 온도상승속도의 변화	29
[그림 19] phi factor로 보정된 시간에 따른 시료의 온도 변화	29
[그림 20] 시료의 온도에 따른 TMRad의 변화	30

I. 서 론

1. 개요 및 목적

에폭시수지 제조업체에서 에피클로로히드린[Epichlorohydrin(ECH)]과 4,4-메틸렌디아닐린[4,4-Methylenedianiline (MDA)]의 혼합물이 적하탱크 내부에서 급격히 반응하여 폭발 및 화재가 발생하면서 소방서 추산 약 7,000 만원의 물적 피해를 입었다.

에폭시 수지는 비스페놀 A(Bisphenol A)와 에피클로로히드린(ECH)의 축합 중합에 의해서 합성된 것이 대표적이며 수산화나트륨(NaOH)의 존재하에서 반응시키면 분자내 에폭시기가 포함된 분자량 300 ~ 4,000의 제 1차 수지(Prepolymer)가 생성된다. 에폭시기는 경화제와 반응하여 가교결합을 하게 되고, 경화제의 종류나 반응조건에 따라 각각 성질이 다른 수지가 생성된다. ECH와 MDA의 반응물인 N,N,N'N'-tetraglycidyl methylene dianiline(TGDDM)은 항공우주산업에서 섬유강화플라스틱으로 널리 사용되는 에폭시 수지이다. TGDDM의 합성 과정에서 amine의 glycidation은 2단계로 진행되는데 이는 MDA내 아민기의 반응성이 매우 크기 때문에 이미 생성된 epoxide와 반응할 가능성이 있으며, amine과 ECH의 반응은 매우 큰 발열반응으로 이어지기 때문이다.

본 위험성평가 보고서에서는 상기의 사업장에서 발생한 화재 사고의 원인물질인 ECH와 MDA에 대하여 혼합물에 대한 온도 기록, 열분석(DSC, TGA), 가속열량시험기(ARC)의 시험을 실시하여 해당 물질의 열안정성과 관련된 시험결과를 제공함으로써 사고 발생의 원인을 규명하고 안전 대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방에 기여하고자 한다.



2. 공정 및 평가대상 물질

사고발생 공정은 에피클로로히드린[Epichlorohydrin(ECH)]과 4,4-메틸렌디아닐린[4,4-Methylenedianiline(MDA)]을 반응시켜 에폭시 수지를 제조하는 공정으로 사고가 발생한 설비는 적하탱크로서 반응기에서 교반·용해시킨 ECH와 MDA의 혼합물을 저장하고 있었으며, 이송을 끝낸지 약 3시간 후, 압력이 빠지는 소리가 나면서 적하탱크가 폭발하고, 이어서 작업장에 화재가 발생하였다.

본 위험성평가에 사용된 물질은 ECH와 MDA로 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 각각의 순도는 $\geq 99\%$, $\geq 97\%$ 이다. 안전보건공단 MSDS와 해외자료 DB를 검색하여 시료의 물리화학적 특성을 <표 1>에 나타내었다.

<표 1> ECH와 MDA의 물리화학적 특성

시료명	CAS No.	녹는점	끓는점	인화점	자연발화점	분해온도	폭발범위
		[°C]					[%]
ECH	106-89-8	-57	116	31	385	217	3.8 ~ 21
MDA	101-77-9	89	398	221	-	270	-

3. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가 범위

본 위험성평가에서는 보유한 열량계를 활용하여 각 시료 및 시료의 혼합물에 대해 열안정성에 대해 시험 및 평가를 실시하였다.

2) 평가 항목

(1) 혼합물의 온도 기록

ECH와 MDA의 혼합물에 대해 가열하지 않은 상태에서 시간에 따른 온도 변화를 관찰하였다.

(2) 열분석(DSC, TGA)

시차주사열량계(DSC)를 이용하여 ECH, MDA 및 혼합물의 열안정성을 평가하고, 열중량분석(TGA)을 통해 온도에 따른 휘발 및 분해 등에 의한 중량변화를 분석하고자 하였다.

(3) 가속속도열량계(ARC)

단열조건에서 혼합물의 열안정성을 평가하고자 ARC를 이용하여 발열개시온도, 시간에 따른온도 및 압력의 변화, self-heating rate, TMR(time to maximum rate) 등을 측정하고자 하였다.

II. 시험 장비 및 방법

1. 시간에 따른 온도 기록

사고가 발생한 설비는 적하탱크로서 반응기에서 교반·용해시킨 ECH와 MDA의 혼합물을 가열없이 저장하고 있다가 폭발하였기 때문에 이를 재현하기 위해 사고공정의 투입원료 비율과 동일하게 혼합물을 제조하여 비이커에 넣고 완전히 용해시킨 후 교반기를 끄고 온도 변화를 10 ~ 30분 단위로 기록하였다. 온도가 급격히 올라가는 60 ℃ 이후부터는 1분 단위로 기록하였다.



[그림 1] 온도 기록 장비

2. 열분석(DSC, TGA, HP DSC)

열분석이란 물질의 물리적 변수(physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키기에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 2>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 2> 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential Scanning Calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $mW \cdot s$ 나 mJ 로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상응하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 등과 같은 물리적 변화를 구할 수 있다.



(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



a. DSC



b. Cooler

[그림 2] DSC 장비 사진

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

〈표 3〉 DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μ W

(2) 시험방법

가) 시험 규격 : ASTM E537-07

(Standard Test Method for the thermal stability of chemicals by DSC)

나) 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등

다) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μ l 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정 결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 steel 재질의 pan(container)을 사용하였으며 pan에 시료를 담은 후, gold로 코팅된 copper seal을 덮고 sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 (5 ~ 10) mg, 온도 범위는 (20 ~ 200) °C의 조건 하에서 실험을 실시하였다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)

이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다.

또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



a. TGA



b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 3] TGA 장비 사진

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer 로 구성되어 있으며 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.

〈표 4〉 TGA 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µl

(2) 시험방법

가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질

나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 10 mg을 분취하여 alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후,



공기 및 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 10 °C/min의 승온 속도로 (25 ~ 500) °C 온도범위에서 측정하였다.

3) 고압시차주사열량계 (HP DSC : High Pressure Differential Scanning Calorimetry)

HP DSC(고압시차주사열량계)는 DSC와 유사하게 시료와 불활성 기준물질의 열유속차이에 의해서 온도에 따른 시료의 열적 특성값 및 물리/화학적 변화특성을 측정하는 장비이다. 시료 및 불활성 기준물질에 일정한 압력을 가함으로써 증발에 의한 영향(흡열과 발열이 동시에 발생하는 경우 두 현상의 평가가 불가능)을 배제할 수 있으며, 또한 분위기에 따라서 반응속도 및 정도의 변화(산소 가압에 의한 산화반응의 가속화)를 줄 수 있는 등 DSC와 차별화되는 장점이 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : HP-DSC827
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



[그림 4] HP-DSC 장비 사진

나) 장비 구성 및 사양

- HP-DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, Cell에 압력을 인가할 수 있는 pressure vessel, 공급압력 및 purge rate를 조절하기 위한 pressure controller, (-40 ~ 50)℃의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

〈표 5〉 HP-DSC 사양

항 목	Spec.
압력 범위	(0 ~ 10) MPa
온도 범위	(20 ~ 700) ℃
온도 정밀도	± 0.2 ℃
온도 재현성	± 0.1 ℃
가열 속도	(0.1 ~ 50) ℃/min
측정 범위	700 mW

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 액체, 고체 형태의 모든 물질 (단, 폭발성 물질은 제외)
- 나) 시험 조건(변수) : 불균질 혼합물의 경우 소량이 투입되는 관계로 결과의 재현성이 영향을 줄 수 있음
- 다) 시험 절차 : 기본적으로 DSC와 유사하게 시료용기는 알루미늄 (Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용하여 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 pressrue vessel 내의 분위기와 평형이 되도록 하였다.

3. 가속속도열량계(ARC ; Accelerating Rate Calorimeter)

단열상태에서의 반응을 측정하는 방법은 시료의 온도상승과 동일한 열을 외부로부터 가하여 시료로부터 열이 외부로 방출되지 않도록 제어하는 것이다. 이와 같은 단열상태에서의 반응을 측정할 수 있는 장치인 ARC는 수 g 정도의 시료를 단열하에서 측정함으로써 발열개시온도, 시간에 따른 온도 및 압력의 변화, self-heating rate, TMR(time to maximum rate) 등을 측정할 수 있어 각종 열 위험성 평가, 압력 위험성평가에 이용할 수 있는 장비이다.

1) 시험장비

단열하에서의 실험은 일반적으로 반응이 시작되기까지 상당히 긴 시간이 소요되는 경우가 많지만 ARC에서는 시료용기의 하부에 설치되어 있는 방사열 히터에 의해 미리 정해진 초기 설정온도까지 단열적으로 가열하고 그 다음에 일정한 대기 시간과 시료의 발열유무를 조사하는 탐색과정을 거치게 되어 있다.

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : Accelerating Rate Calorimeter

나) 제작사 : THT(영국)

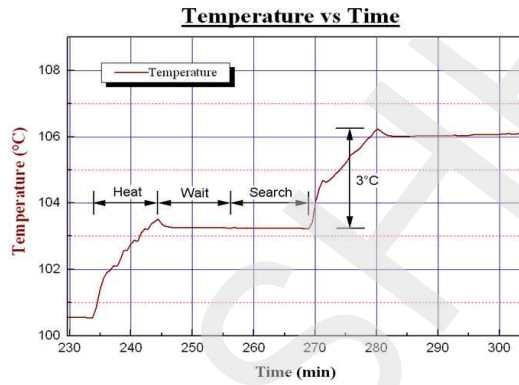
(2) 구성 및 사양

가) Test Cell : 시료를 담는 용기로서 Titanium 재질로 용량은 10 g이며 200 bar까지 견딜 수 있다.

나) Heating oven : Test cell을 넣어 500 °C까지 가열할 수 있다.



a. ARC 본체 및 bomb



b. 단열하에서 가열-대기-탐색과정
(Heat-Wait-Seek)

[그림 5] ARC 장비 사진 및 측정 과정

(3) 시험 중 주의사항

가) 실험 후 오븐이 실내 온도로 냉각되었는지 확인해야 하며, 냉각 후에도 응축되지 않은 가스의 상당한 압력이 있을 수 있기 때문에 장치를 분리하기 전에 밸브를 서서히 열어 주어야 한다.

2) 시험 방법

(1) 적용 대상 : 액상 및 고체상의 시료

(2) 조건 및 주의사항 : 미지의 물질, 폭발 가능성 물질 등의 위험한 물질의 최초 시험 시에는 시료 크기를 최소화하여 열전대 끝을 닿을 정도로 투입한다.

(3) 시험 절차

가) Titanium 재질의 bomb에 6.24 g의 시료를 투입하여 oven에 장착한다.



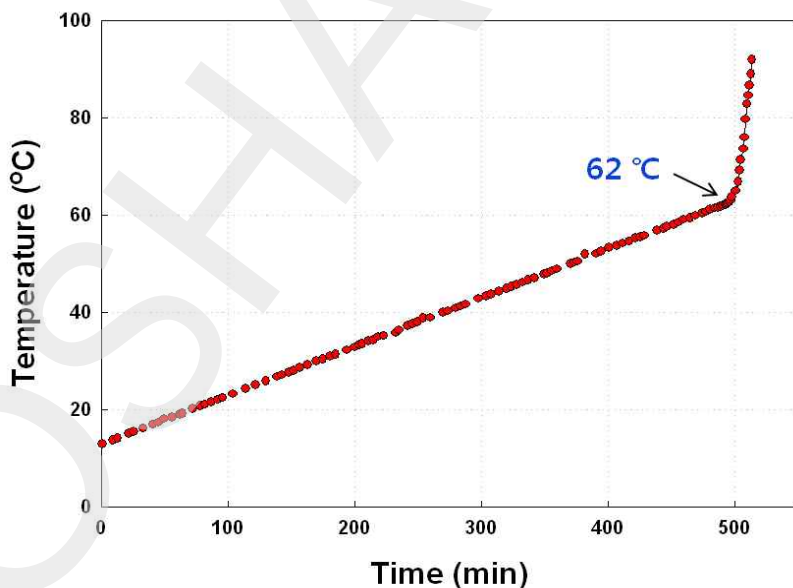
나) 50 °C ~ 300 °C의 온도범위, Heat-Wait-Seek의 운전모드, 0.02 °C/min의 발열 detection sensitivity, 5 °C의 Heat step temperature로 가속속도열량계의 운전조건을 설정하여 시료의 열안정성 실험을 실시하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 시간에 따른 온도 기록

1) 결과 및 고찰

ECH와 MDA의 혼합물을 디지털온도계가 장착된 교반기에서 완전히 용해될 때까지 교반한 후, 교반기를 끄고 온도 변화를 관찰하였다. 용해과정에서 온도가 낮아졌다가 완전히 투명해진 13 °C 부근에서 온도가 상승하기 시작하였으며 평균 0.1 °C/min의 속도로 증가하였다. 62 °C 부근에서부터 급격하게 온도가 상승하기 시작하면서 23분간 30 °C(평균 1.3 °C/min)가 증가하였으며, 냉각장치가 설치되어 있지 않아 안전상 92 °C에서 중지시켰다.



[그림 6] ECH와 MDA 혼합물의 시간에 따른 온도 변화

사고조사 보고서에 따르면 반응기에 ECH와 MDA를 투입할 시점의 온도는 20 °C였으며, ECH와 MDA의 혼합물을 이송할 시점의 온도는 37.8 °C로 상승하였다. 혼합물을 적하탱크로 이송하고 약 3시간 경과 후 적하탱크가 폭발하였으므로 분당 0.1 °C의 속도로 가정하면 3시간동안 약 30 °C가 증가하여 67.8 °C의 온도에 도달한 것으로 추정할 수 있으며 이는 온도 profile에서 보여준 62 °C 보다 높은 온도로 이때부터 급격한 반응폭주가 일어나면서 온도가 상승하여 과량으로 첨가된 미반응물인 ECH의 증발에 의해 압력이 급격하게 증가하면서 폭발이 일어난 것으로 추정된다. 따라서 ECH와 MDA는 촉매의 첨가나 가열 없이도 반응이 진행되며 일정 온도 이상에서는 반응폭주가 일어날 수 있음을 예측할 수 있다.

Chemical reaction hazards:a guide to safety(2nd edition, John Barton and Richard Rogers)의 사고사례 중 유사한 사례를 찾아볼 수 있는데 ECH와 N-substituted aniline과의 혼합물을 제조하는 공정에서 두 반응물의 혼합물을 교반 및 스팀으로 50 °C로 가열하였으며, 발열반응이 시작될 때 냉각수 공급을 매뉴얼로 바꾸었고, 작업자의 실수로 인해 온도가 60 °C로 상승하면서 냉각실패로 반응폭주가 일어나 ECH의 끓는점 근처인 120 °C에서 폭발이 일어났다.

2. 열분석(HP DSC, DSC, TGA)

1) 시험조건

ECH와 MDA 순물질의 분해온도를 측정하기 위하여 High pressure DSC를 사용하였고 DSC로 ECH와 MDA의 혼합물에 대하여 승온속도를 달리하여 열적거동을 관찰하였으며, 얻어진 실험데이터를 Vyazovkin's Model free kinetics을 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 온도에 따른 중량변화는 TGA를 이용하여 관찰하였다.

〈표 6〉 DSC 및 TGA 시험조건 요약

항목	변수	Heating rate	Pan	분위기
DSC	승온속도	1 °C/min	High pressure crucible ¹⁾ (밀폐형)	Air
		2 °C/min		
		5 °C/min		
HP DSC	압력 (30 bar)	5 °C/min	Vented pan ²⁾ (개방형)	N ₂
TGA		10 °C/min	Open pan (개방형)	N ₂

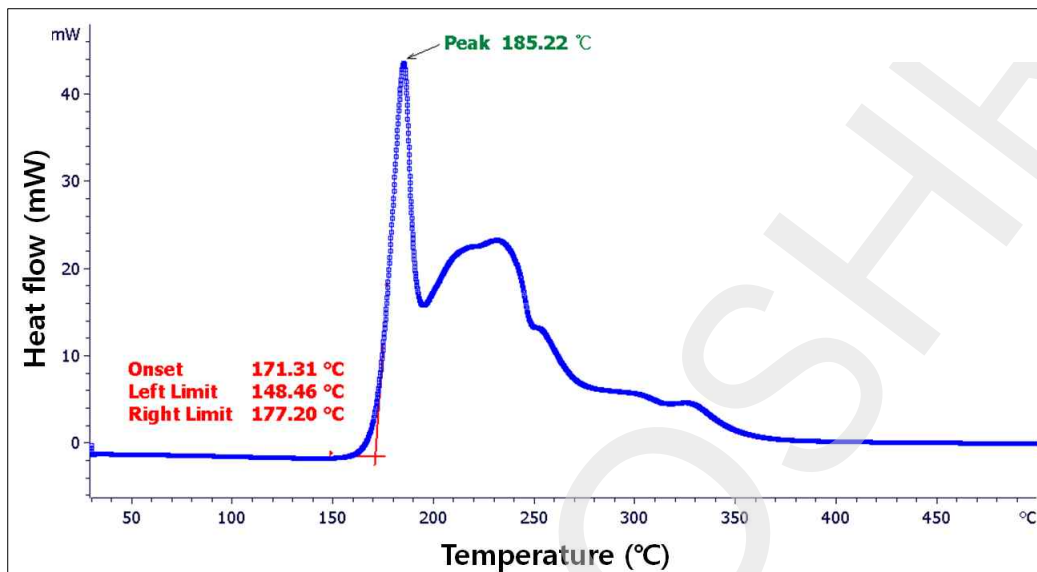
2) 결과 및 고찰

(1) HP DSC

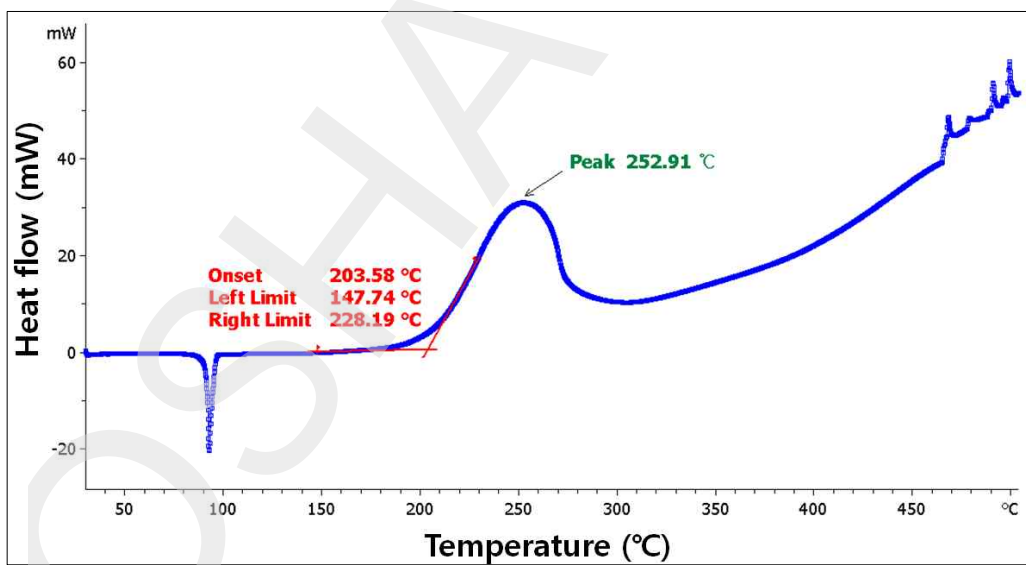
증발에 의한 흡열을 배제하고 분해, 반응 등에 의한 발열반응을 관찰하기 위해 30 bar의 압력하에서 HP DSC를 측정하였다. Dow Chemical Company의 Product Stewardship Manual에 따르면 ECH는 알루미늄, 마그네슘, 구리 등의 금속은 ECH의 격렬한 중합을 개시할 수 있는 것으로 알려져 있다. 알루미늄 pan을 사용한 HP DSC 결과, 170 °C 부근에서 급격한 발열 반응이 일어나는 것으로 보아 중합에 의한 발열로 추정되며 뒤이어 두 번째 발열 peak는 분해에 의한 발열(분해온도 217 °C)로 추정된다. [그림 7MDA의 경우, 녹는점인 90 °C 근처에서 흡열이 관찰되었으며, 203 °C 부근에서부터 발열이 시작되었으며 분해로 인한 peak로 추정된다. [그림 8]

1) sealing tool을 이용하여 cover로 밀봉한 stainless steel재질의 pan으로 내압은 10 bar임.

2) sealing tool을 이용하여 cover를 덮은 후, piercing kit를 이용하여 (50 ~ 100) μm 직경의 구멍(pinhole)을 내어 내부 압력과 외부 압력을 평형화시킴.



[그림 7] ECH의 HP DSC curve



[그림 8] MDA의 HP DSC curve

(2) DSC

가) Kinetic analysis

화학반응의 반응속도는 전환율(conversion, α), 온도(T), 시간(t)의 영향을 받는다. 전환율 함수[function of conversion, $f(\alpha)$]로 표현되는 반응속도는 각 공정별로 다른 값을 가지며, 실험 결과로부터 결정되어야 한다. 단일 반응(single reaction)의 경우, n 차(n th order)로 전환율 함수를 결정할 수 있으나 고분자 분해 등과 같은 복잡한 반응의 전환율 함수는 복잡하며 일반적으로 잘 알려지지 않았다.

본 위험성평가에서는 전환율 함수를 모르는 상태에서 활성화에너지를 계산하고자 model-free 방법을 이용하였다. 이 방법은 활성화에너지가 전환율의 함수로 결정되며, 고분자 블랜드와 같이 전환율 함수에 따라 활성화에너지가 급격하게 변하는 혼합물의 분석에 매우 유용하다. Vyazovkin은 다수 승온속도(multiple heating rate)의 결과를 이용하여 간단하거나 복잡한 반응 모두에 적용할 수 있는 적분법(integral kinetic method)를 개발하였으며 본 위험성평가에서는 DSC의 제조사인 METTLER TOLEDO사에서 Vyazovkin 방법을 적용하여 제작한 model-free kinetic software를 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 3개의 승온속도(β)로 측정하였으며, 각각의 conversion curve는 DSC에 의해 측정된 결과를 이용하여 계산하게 된다.

전환율 함수로 나타낸 반응속도식과 이 식을 승온속도 $\beta = dT/dt$ 로 나누면 다음 식(1)과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta}f(\alpha) \quad (1)$$

$\frac{d\alpha}{dt}$: 반응속도 (s^{-1})

k : 속도상수 (s^{-1})

β : 승온속도 ($K s^{-1}$)

위 식(1)에서 k 에 Arrhenius expression $k = k_0 e^{-E/RT}$ 를 대입하여 정리하면 식(2)와 같이 표현된다.



$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{k_0}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (2)$$

온도 T에서 전환율 α 로 적분하면 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (3)$$

$E/2T \gg 1$ 이므로 식 (4)와 같이 표현된다.

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (4)$$

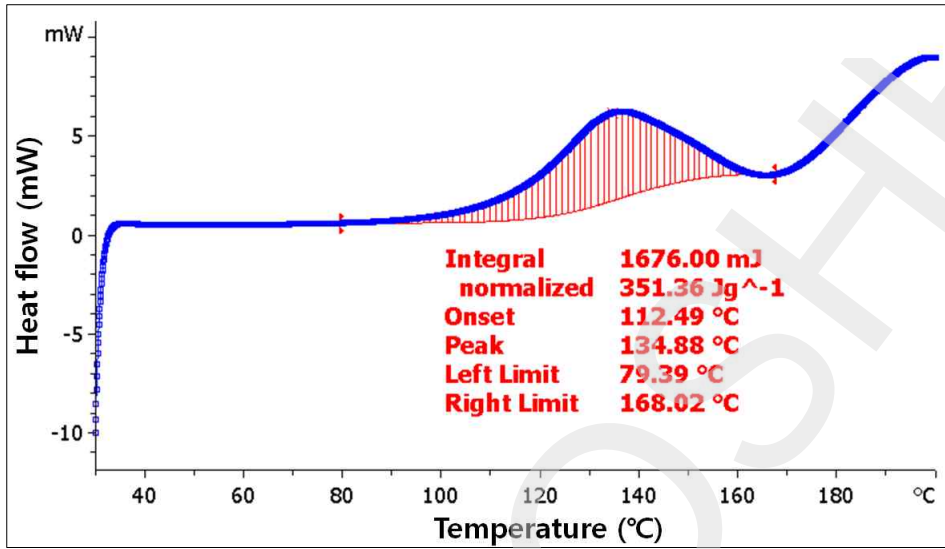
온도로 적분하여 로그화하면 식 (5)가 얻어진다.

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{Rk_0}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (5)$$

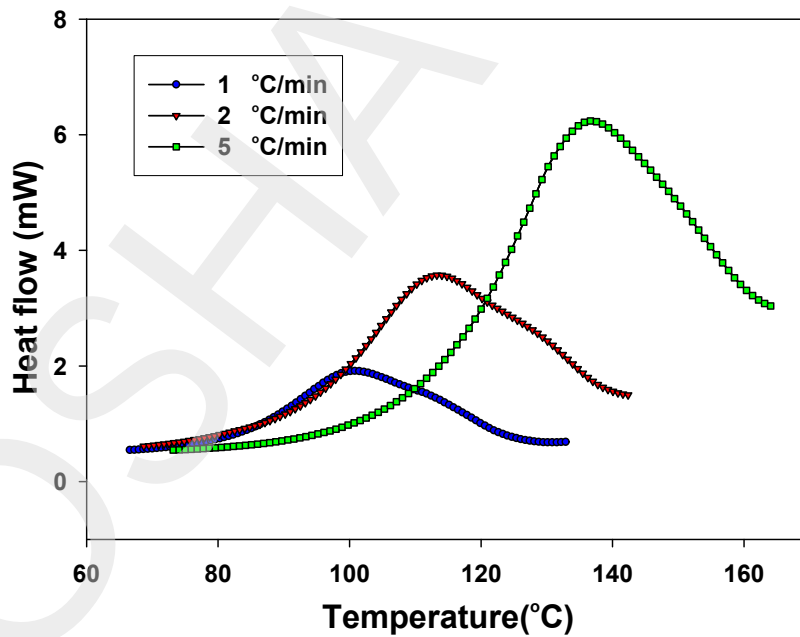
각 전환율에서의 활성화에너지는 $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ 와 $1/T_\alpha$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

나) 결과 및 고찰

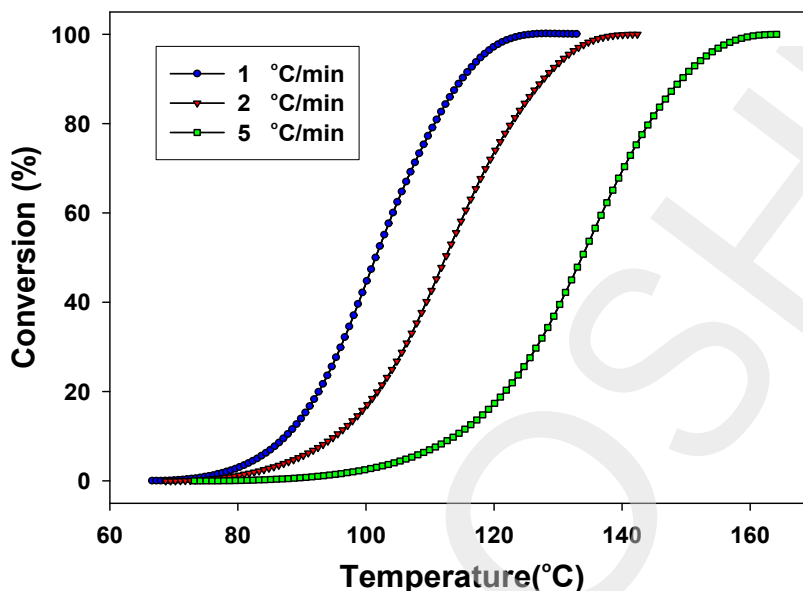
[그림 9]은 5 °C/min의 승온속도로 수행한 DSC curve로 ECH와 MDA의 가열에 따른 반응거동은 bimodal의 형태로 나타났다. 사고조사 보고서에 따르면 1차 반응 생성물을 만들기 위해 혼합하는 과정에서 사고가 발생하였기 때문에 승온 시작후 첫 번째로 나타나는 발열 peak에 국한하여 model free kinetic을 적용하였다. 위의 식 (5)를 이용하여 ECH와 MDA의 반응에서의 활성화에너지를 계산하고자 1, 2, 5 °C/min 3개의 승온속도로 실험을 수행하여 분석하였다.



[그림 9] 5 °C/min의 승온속도로 가열한 DSC curve



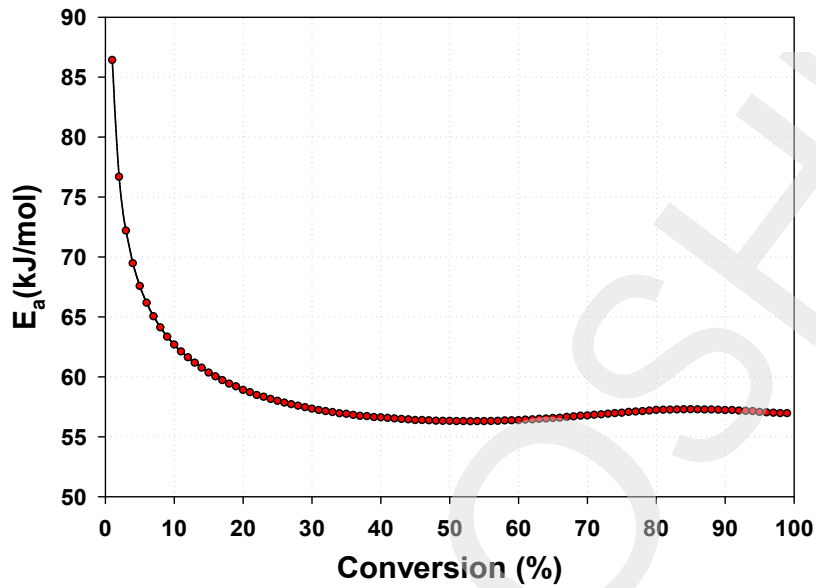
[그림 10] 승온속도에 따른 DSC curve



[그림 11] 온도에 따른 전환율 변화 curve

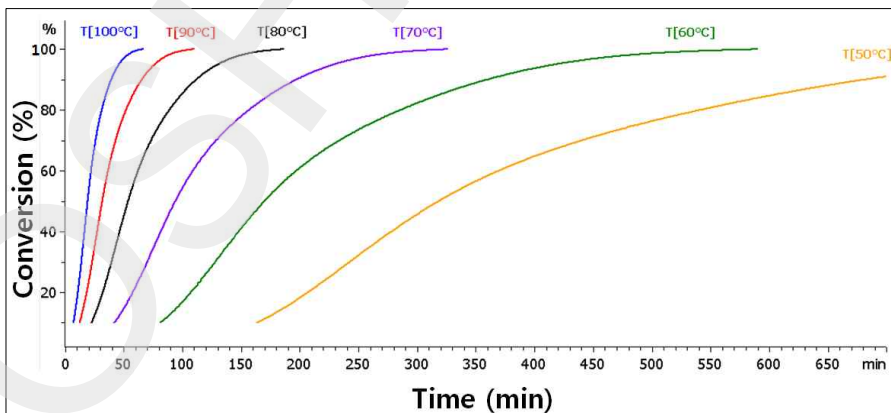
승온속도에 따른 DSC 결과는 [그림 10]에 나타내었으며, 승온속도가 증가함에 따라 발열 peak가 고온측으로 이동하였으며 이는 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대발열온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해할 수 있다. 승온속도에 따라 약간의 차이는 있으나 70 ~ 80 °C 구간에서 서서히 발열이 시작된다.

[그림 10]의 ECH의 MDA의 반응에 의한 발열 curve를 이용하여 T_a vs α 로 플롯하면 전환율 curve를 얻을 수 있으며 [그림 12]에 나타내었다. 각 전환율에서의 활성화에너지는 식(5)에서 $\ln(\beta/T_a^2)$ 와 $1/T_a$ 의 관계를 도식하여 기울기로부터 계산할 수 있으며 [그림 12]에 나타내었다. 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 56 ~ 86 kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있다. 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 감소하다가 40 ~ 100 % 구간에서 약 56 kJ/mol의 거의 일정한 값을 나타내고 있다.



[그림 12] 전환율에 따른 활성화에너지 변화 curve

[그림 13]은 Advanced MFK(Model Free Kinetic) software option을 사용하여 얻은 curve로서 각각의 등온 온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화를 예측할 수 있으며 <표 7>에 값을 나타내었다.



[그림 13] 각 온도에서 시간에 따른 전환율 변화

〈표 7〉 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간

Conversion (%)	Temperature (°C)					
	50	60	70	80	90	100
10	163.58	81.14	41.93	22.49	12.48	7.15
20	206.72	107.02	57.55	32.06	18.45	10.93
30	242.22	127.64	69.83	39.52	23.08	13.88
50	318.04	169.55	93.77	53.63	31.63	19.19
75	487.08	257.65	141.43	80.32	47.06	28.37
90	683.01	360.35	197.33	111.81	66.38	39.33

(3) TGA

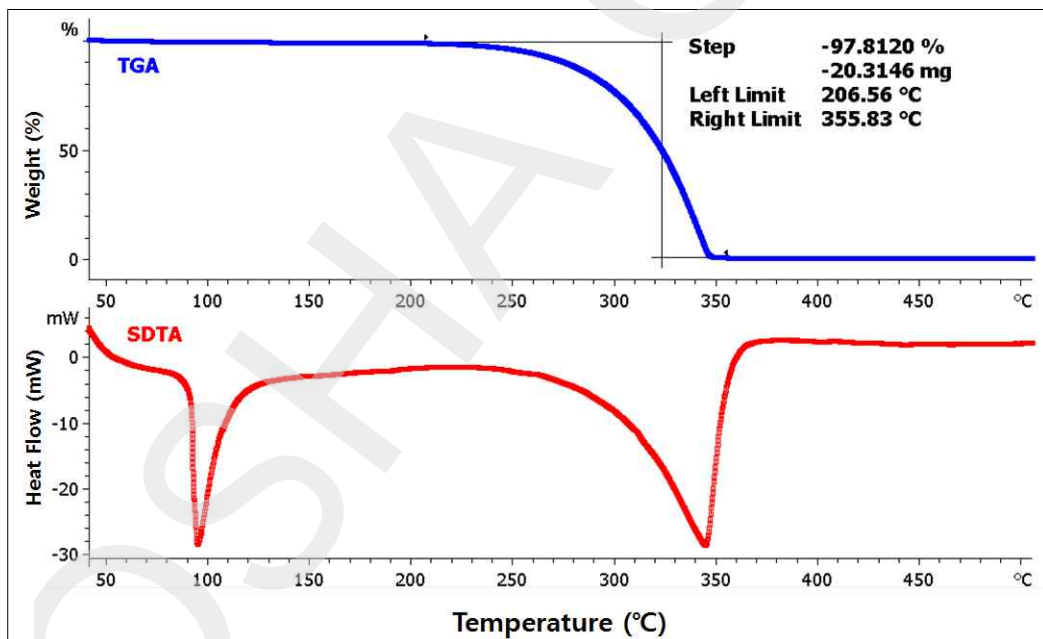
[그림 14]의 위 그림은 ECH(끓는점 116 °C)의 온도에 따른 열중량변화를 나타낸 TGA 그래프이며, 아래 그림은 TGA와 동시에 측정되는 Heat flow 변화를 나타낸 SDTA (Single Differential Thermal Analysis) 그래프이다. TGA에 사용되는 pan의 형태는 open type이기 때문에 승온 시작과 동시에 증발이 시작되면서 100 °C 부근에서 전량 휘발되었다. SDTA 그래프에서는 97 °C에서 최대흡열 peak를 보이며 140 °C 부근에서 흡열이 종료되었으며 이는 ECH의 가열에 따른 중량감소가 분해가 아닌 증발에 의한 흡열로 판단할 수 있다.

[그림 15]은 MDA(녹는점 89 °C, 끓는점 398 °C)의 SDTA 그래프이며, 95 °C 및 345 °C 부근에서 최대흡열 peak를 관찰되었으며 이는 용융 및 증발에 의한 흡열로 판단된다. TGA 그래프에서는 (207 ~ 356) °C의 범위에서 전량 휘발되었으며, SDTA 그래프와 비교했을 때, 흡열을 수반하는 증발에 의한 중량감소로 판단할 수 있다.

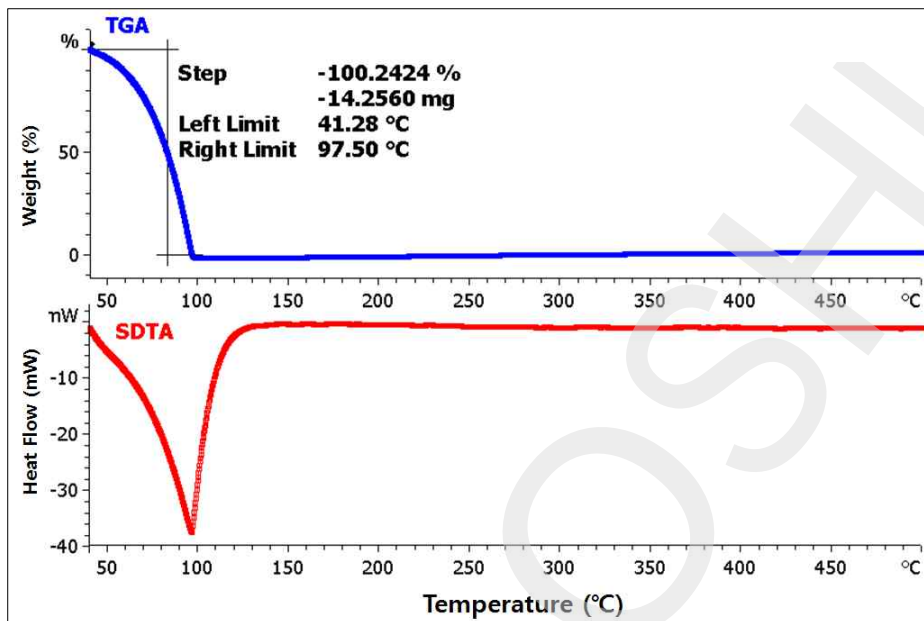
[그림 16]는 ECH와 MDA의 혼합물을 측정한 결과로 (40 ~ 500) °C의 온도

범위에서 2단계로 중량변화가 일어나는데 첫 번째는 (43 ~ 139) °C에서 65 %, (195 ~ 440) °C에서 16 %가 감소하였다. 1단계 중량감소는 SDTA 그래프에서 흡열을 수반하는 것으로 보아 미반응 ECH와 MDA의 증발 및 용융에 의한 것으로 판단할 수 있으며, ECH가 과량으로 투입되었기 때문에 시료량 19 mg 중 12.36 mg이 감소하였으므로 나머지 5 mg이 MDA와 반응한 것으로 추정할 수 있다.

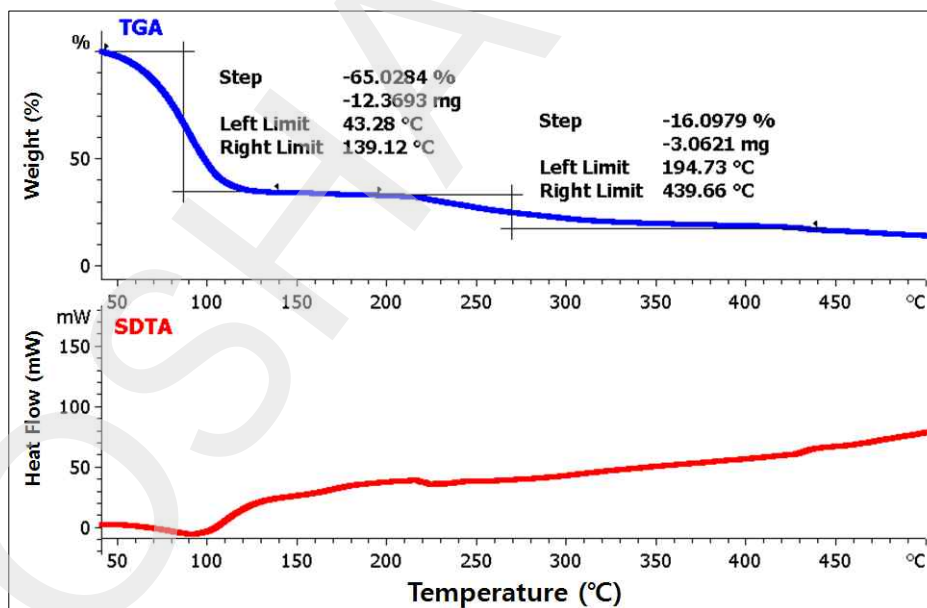
SDTA 그래프에서 150 °C 부근에서 흡열이 종료되나 동시에 발열peak가 지속적으로 나타나고 있으며 (210 ~ 440) °C에서 약한 흡열 peak가 나타남과 동시에 지속적으로 그래프가 증가하고 있는 것으로 보아 2단계 중량감소는 미반응 MDA의 증발과 동시에 ECH와 MDA의 반응물이 분해되는 것으로 추정된다.



[그림 14] ECH의 TGA curve



[그림 15] MDA의 TGA curve



[그림 16] ECH+MDA 혼합물의 TGA curve

5. 가속속도열량계(ARC)

1) 결과요약

에폭시수지 원료를 제조 중량비로 조제한 시료의 가속속도열량계 실험 결과를 <표 8>에 요약하였다.

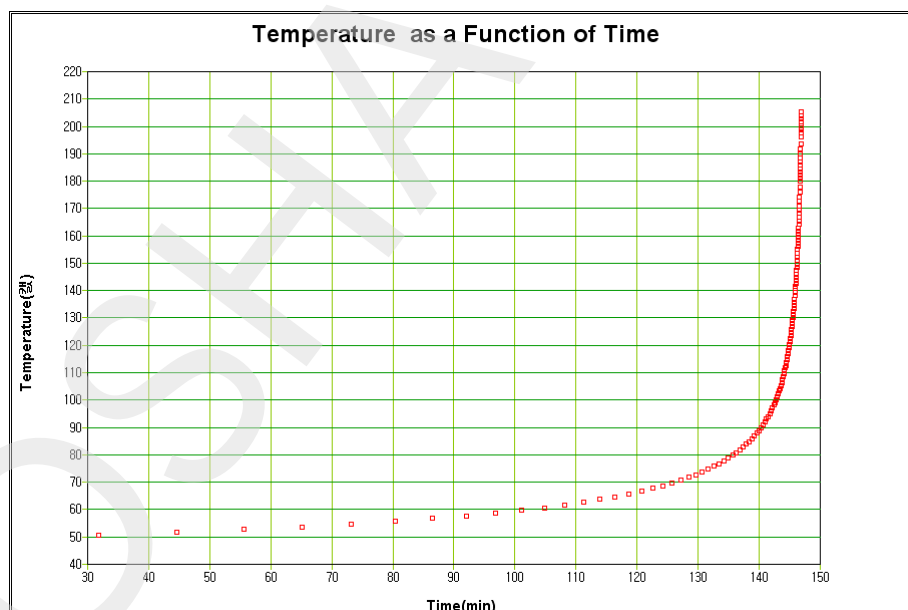
<표 8> ARC 결과 요약

항목	결과
onset temperature (°C)	51.7 이하
onset temperature rate (°C/min)	0.071
max. rate temperature (°C)	167.8
max. temperature rate (°C/min)	100 이상
adiabatic temperature rise (°C)	142.6
final temperature (°C)	205.2
phi factor	1.36015
phi corrected final temperature (°C)	245.6
TMR _{ad} at 25 °C (min)	300
TMR _{ad} at 40 °C (min)	110
TMR _{ad} at 60 °C (min)	25

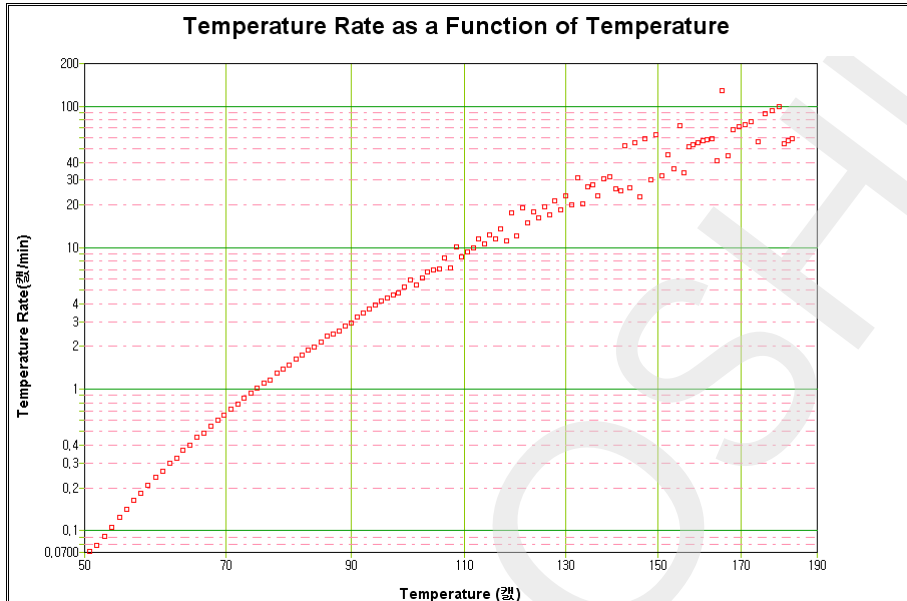
2) 결과 및 고찰

[그림 17]와 <표 8>에서 알 수 있듯이 시료의 발열개시온도는 51.7 °C로 측정되었으나, 실험 시작온도(50 °C)부터 발열이 시작되었으므로 실제 시료의 발열개시는 51.7 °C 이하가 될 것으로 판단된다. 실험에서 측정된 발열개시온도에서의 온도상승속도는 0.071 °C/min으로 나타났으며, 시료의 온도 약 170 °C에서 100 °C/min 이상의 최대온도상승속도를 나타내었다. 또한 단열온도상승(ΔT_{ad})은 142.6 °C로 시료의 최종온도는 205.2 °C로 측정되었으나, 실제 공정에 적용시키기 위해서 phi factor로 보정할 경우 최종온도는 245.6 °C가 된다.

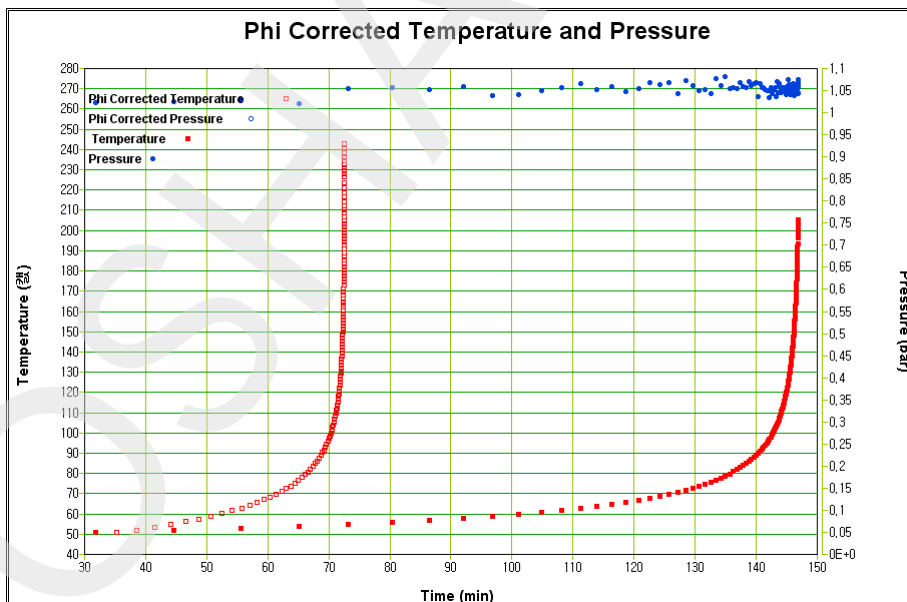
[그림 20]와 <표 8>에서 알 수 있듯이 시료의 온도 25 ℃, 40 ℃, 60 ℃에서 TMRad는 각각 300분, 110분, 25분으로 나타났다. 안전상의 관점에서 TMRad가 24시간 이상이 되어야 안전하고 평가할 수 있으며, 8시간 이하가 되면 위험성이 크다고 평가되어진다. 특히 TMRad가 1시간 이하가 될 경우에는 폭발반응으로 이어질 수 있는 확률이 매우 높다고 할 수 있다. 시료의 발열개시온도가 아주 낮고 TMRad가 8시간 이하이며, 온도상승속도 또한 매우 빠른 것으로 나타났다. [그림 19]에서와 같이 상온에서 저장된 시료가 반응열에 의하여 약 50 ℃ 부근까지 도달하게 되면 최대온도까지 약 60분 만에 도달하게 된다. 실제 이러한 상황이 발생하게 되면 미 반응물의 끓는점에 도달하게 되어 순간적으로 엄청난 압력이 발생하게 되어 저장탱크는 폭발하게 된다. 본 실험에서도 순간적으로 급격하게 압력이 상승하면서 bomb이 파손되어 압력을 측정할 수 없었다.



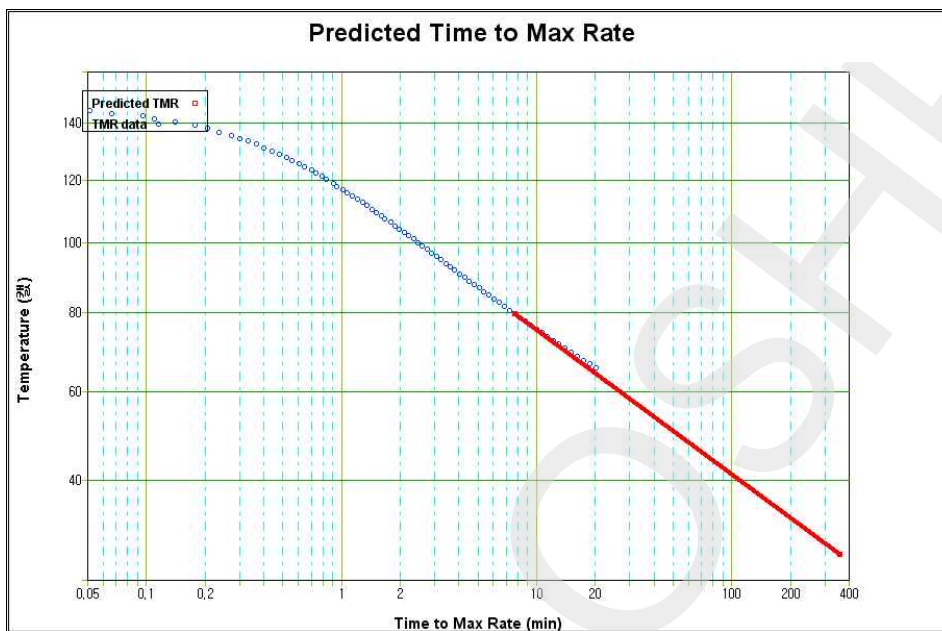
[그림 17] 시간에 따른 시료의 온도변화



[그림 18] 시료의 온도에 따른 온도상승속도의 변화



[그림 19] phi factor로 보정된 시간에 따른 시료의 온도 변화



[그림 20] 시료의 온도에 따른 TMRad의 변화

IV. 결론 및 안전대책

본 위험성평가는 ECH와 MDA를 원료로 하여 에폭시수지를 제조하는 사업장에서 발생한 폭발 및 화재사고의 원인규명을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌다. ECH와 MDA의 혼합물에 대한 온도 profile, 열분석, 가속열량시험 등의 시험을 실시하여 해당 물질의 열안정성을 시험적으로 평가하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 혼합물의 온도변화를 기록한 결과, ECH와 MDA는 가열이나 촉매 없이도 반응이 서서히 진행되어 온도가 점차 증가하였으며 60 °C 이하에서 평균 승온속도는 0.1 °C/min이었고, 62 °C 부근에서부터 온도가 급격히 상승하기 시작하였다. 이는 가열이나 촉매 없이도 ECH와 MDA 두 물질만으로도 충분히 반응이 일어날 수 있음을 알 수 있으며, 냉각장치가 없을 경우, 반응폭주가 발생하여 급격한 온도상승이 일어나면서 ECH의 끓는점 이상으로 가열되면서 미반응 ECH가 휘발되어 증기압에 의해 폭발이 일어날 위험이 매우 큰 것을 알 수 있었다.
- 2) DSC를 이용한 시험 결과, ECH와 MDA의 가열에 따른 반응거동은 bimodal의 형태로 나타났으며, 승온속도에 따라 약간의 차이는 있으나 70 ~ 80 °C 사이에서 서서히 발열이 시작되었다. DSC 측정시 사용하는 pan은 단열이 되지 않기 때문에 온도변화 기록 시험이나 ARC와는 약간의 차이가 있을 수 있다. 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 감소하다가 40 ~ 100 % 구간에서 약 56 kJ/mol의 거의 일정한 값을 나타내었다.



3) TGA를 이용한 시험 결과, ECH와 MDA는 끓는점 부근에서 모두 휘발되었으며, 혼합물의 경우, (40 ~ 500) °C의 온도범위에서 2단계로 중량변화가 일어나는데 첫 번째는 (43 ~ 139) °C에서 65 %, (195 ~ 440) °C에서 16 %가 감소하였다. 1단계 중량감소는 SDTA 그래프에서 흡열을 수반하는 것으로 보아 미반응 ECH와 MDA의 증발 및 용융에 의한 것으로 판단할 수 있으며, 2단계 중량감소는 미반응 MDA의 증발과 동시에 ECH와 MDA의 반응물이 분해되는 것으로 추정된다.

4) ARC 시험 결과, 시료의 발열개시온도가 아주 낮고 TMRad가 8시간 이하이며, 온도상승속도 또한 매우 빠른 것으로 나타났다. 따라서 실제 공정에서 냉각이 없는 저장탱크 등에 에폭시수지 원료로 조제된 시료를 보관하게 되면 반응으로 생성된 열이 외부로 제거되지 않는 준 단열상태(quasi-adiabatic condition)되어 저장탱크의 온도는 최대 245.6 °C까지 상승할 수 있다. 상온에서 저장된 시료가 반응열에 의하여 약 50 °C 부근까지 도달하게 되면 최대온도까지 약 60분 만에 도달하게 된다. 실제 이러한 상황이 발생하게 되면 미 반응물의 끓는점에 도달하게 되어 순간적으로 엄청난 압력이 발생하게 되어 저장탱크는 폭발하게 된다.

위의 실험결과를 종합하면 ECH와 MDA는 가열이나 촉매 없이도 반응이 일어나기 때문에 혼합물을 저장하는 적하탱크에도 반드시 냉각장치를 설치해야 하며 반응이 진행될 경우 이를 감지할 수 있는 모니터링 장비도 설치해야 한다. 또한 열량계 등을 이용하여 반응위험성을 검토한 후 저장온도 및 저장시간 등을 설정해야 할 것이다.

또한 반응물(ECH, MDA)과 최종 반응생성물(TGDDM)에 대한 위험성 정보도 사전에 반드시 검토해야 한다. ECH 단일물질의 경우, 알루미늄, 마그네슘, 구리, 티타늄, 아연, 납 과 이들의 합금에 의해 격렬한 중합이 개시될 수 있기

때문에 이들과의 접촉을 피해야 하며 산, 염기와 같은 촉매에 의해 급격하게 단일중합(homopolymerization)이 일어날 수 있으며 물과 혼합할 경우 2상의 혼합물 형태를 이루면서 시간이 지남에 따라 계면에서 탱크 내 압력이 상승할 정도의 충분한 열을 발생시킬 수 있기 때문에 취급에 주의해야 할 것이다. ECH와 MDA를 반응시킨 후, NaOH를 가하여 만든 TGDDM은 네 개의 반응성이 큰 에폭시기를 가진 polyfunctional epoxy resin이기 때문에 취급시 주의를 기울여야 하며, 열을 가할 경우 통제하기 힘든 발열 반응을 수반하는 homo-polyaddition이 일어날 수 있기 때문에 80 ℃ 이상의 가열은 금하고 있다.

ECH와 MDA의 반응뿐만 아니라 발열반응을 수반하는 공정을 설계하는 경우, 화학반응의 위험을 확인하기 위해 반응물질의 증기압, 비열 등의 일반적인 물리화학적 특성을 포함하여 반응엔탈피, 단열온도상승, 최대압력과 같은 열역학적 특성, 반응속도, 반응열 생성속도, 압력상승속도 등의 속도론적 특성 등의 공정안전에 관련된 변수와 특성을 충분히 검토한 후 시험을 실시하여 폭주반응으로 이어지는 사고를 사전에 미리 예방하는 데 기여할 수 있다.



참고문헌

1. KOSHA GUIDE P-67-2011 “폭주반응 예방을 위한 열적위험성 평가에 관한 기술지침”
2. J. Barton and R. Rogers, Chemical reaction hazard, 2nd ed., Redwood Books, Trowbridge, 1997
3. S. Vyazovkin and V. Goriyachko. (1992) “Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method”, Thermochimica Acta, Vol. 3, p. 221-230
4. HEXION, Technical Information “EPIKOTETM Resin 496
5. DOW, Product Stewardship Manual : Safe handling and storage - DOWTM Epichlorohydrin

<<연 구 진>>

연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장, 화학물질센터)

연 구 원 : 최이락 (연구원, 화학물질센터)

한우섭 (연구위원, 화학물질센터)

한인수 (연구원, 화학물질센터)

이수희 (연구원, 화학물질센터)

이정석 (연구원, 화학물질센터)

<<연 구 기 간>>

2011. 9.16. ~ 2011.11.10.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한
에폭시 수지 원료의 위험성평가 보고서

2012-연구원-49

발 행 일 : 2012년 2월
발 행 인 : 박 정 선
발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
화학물질센터
주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
전 화 : 042) 869-0320
F A X : 042) 869-9002
Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
ISBN 978-89-93948-26-4

인 쇄 : 보라기획(T.043-238-8885)

[비매품]