

제13회 열분석 및 열량측정 유럽 심포지엄 참가 결과

I 출장 개요

○ 목적

- 열분석*은 화학물질의 열적 안정성을 평가하기 위한 대표적인 분석방법으로 정확한 시험결과 해석에 있어 분석자의 전문성과 숙련도가 중요함.

* 온도를 변화시키면서 물질의 물리적, 화학적 성질을 온도 또는 시간의 함수로 측정하는 분석기법으로 열을 가하여 단일물질, 혼합물 및 반응성 화합물의 열적 특성을 측정함. 위험성연구부에서는 열분석시스템(DSC, TGA HP DSC), 단열열량측정장치(ARC), 정밀열량측정장치(C80), 반응열량계(RC1) 등의 열분석 장비를 보유하고 있음.

- 제13회 열분석 및 열량측정 유럽 심포지엄(The 13th European Symposium of Thermal Analysis and Calorimetry)에 참가하여 강연 참석 및 전문가들과의 교류를 통해 열분석 관련 최신 동향 및 분석기법을 습득하여 연구역량을 강화하고, 위험성연구부의 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 연구 및 전문사업 수행 시 적극 활용하고자 함.

□ ESTAC (The European Symposium of Thermal Analysis and Calorimetry)

- CEEC-TAC(Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry)에서 주관하는 학회로 1976년에 처음 발족한 이래 4년마다 개최되고 있으며, 무기/유기화학, 제약, 생명과학, 나노재료, 고에너지물질, 고분자, 기기분석 등 다양한 분야의 열분석, 열량 측정 및 열역학 등을 주제로 열림.

- 기 간 : 2022. 9. 18.(일) ~ 9. 24.(토) : 5박 7일*

※ 학술대회 일정 : 2022. 9. 19(월) ~ 9. 22(목)

- 출 장 지 : The campus of the University of Palermo viale delle Scienze
(팔레르모, 이탈리아)

- 학 회 명 : The 13th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry
(제13회 열분석 및 열량측정 유럽 심포지엄)

- 출 장 자 : 산업안전연구실 위험성연구부 최이락 연구위원

II 출장 내용

□ 출장일정

일 정	수행내용
9.18.(일) ~ 9. 19(월)	○ 이동 : 인천 공항 → 밀라노 공항 → 팔레르모 공항
9.19(월)	○ 학회 등록 및 Opening Award Ceremony ○ Instrument Award - Thermal properties of biobased polymers and nanocomposites
9.20(화)	○ Oral Session - The importance of thermal analysis for the evaluation of new samples, from a fundamental knowledge to the applications - Kinetic analysis of solid-state phase transformation - Physical meaning of parameters in isoconversional methods and temperature functions - TG-MS for quantitative analysis of evolved gases: methodological notes - The study of the flame retardants using Cone Calorimetry - Thermal stability of ammonium nitrate and sulfates salts in the form of potential fertilizer additives: An experimental study ○ Poster Session 1 - Thermal hazard and kinetic study of 2-chloro-N-(cyano-2-thienyl methyl acetamide) (최이락 발표)
9.21(수)	○ Oral Session - Thermal stability assessment of systems containing ammonium nitrate, urea and boric acid - Obtaining inert conditions for reproducible TGA measurements - Thermal behaviour of bituminized Waste Products - A fast method to study the oxidation of vegetable oils by means of isothermal thermogravimetric analysis(TGA) - Application of thermal analysis techniques in polymer recycling - Catalytic pyrolysis of plastic marine litter using a zeolite synthesized from coal fly ash ○ Poster Session 2
9.22(목)	○ Oral Session - Thermal and thermodynamic stability of hybrid lead iodide perovskites - Crystal growth and viscosity in Ge-Se chalcogenide glass-forming materials prepared in different forms - See what is really happening within your furnace
9.23(금) ~ 9.24(토)	○ 이동 : 팔레르모 공항 → 밀라노 공항 → 인천 공항

□ 학술대회 주요 내용

○ Thermal properties of biobased polymers and nanocomposites

- 발표자 : Dimitrios N. Bikiaris (Aristotle University of Thessaloniki)
- 주요내용

• Bio-based polymer는 자연에서 발견되거나 바이오매스에서 유래한 모노머를 사용하여 합성됨. 바이오 기반 열가소성 폴리에스테르는 포장재, 생명공학 및 의약 등에 사용되고 있으나 낮은 인성, 느린 분해속도, 소수성 등의 단점을 가지고 있어 나노복합체(SiO_2 , 나노클레이, biochar 등)을 충전제로 사용하여 기능을 개선하고 있음. 다양한 나노복합체의 영향을 TGA를 이용, 분해온도와 활성화에너지를 계산함으로써 고분자의 열적 안정성 개선을 평가함.

○ The importance of thermal analysis for the evaluation of new samples, from a fundamental knowledge to the applications

- 발표자 : Chiara Pelosi (University of Pisa)
- 주요내용

• PPE(Polyphosphoesters)는 화학적 다양성과 기능성이 뛰어난 생분해성 고분자로서 PEG(Polyethylene glycol)의 대안으로 논의되고 있음. PPE를 기반으로 한 단백질-고분자 접합체를 합성하고 특성을 규명하였으며, 새로운 물질의 열분해성에 대한 정확한 평가를 위한 가이드(전구체의 순도와 수분 함유량을 정확히 계산, 예상치 못한 시그널의 경우 피크 확인 위해 등온조건의 TGA, TGA-MS, TGA-FTIR를 사용 등)을 제시함.

○ Kinetic analysis of solid-state phase transformation

- 발표자 : Jana Šánělová (University of Pardubice)
- 주요내용

• 고체상태의 상전이(transformation)는 열분석을 이용해 관찰할 수 있지만 전이 곡선을 이용하여 동역학의 실제 메커니즘을 결정하는 것은 어려우며, 일반적으로 알려진 다양한 모델은 고체 상태에서 발생하는 복잡한 프로세스를 설명하는 데 한계가 있음. 고체상태 전이의 새로운 모델을 도입하여 벌크 및 파우더 형태의 비정질 $\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_{99.5}$ 의 결정화를 연구한 결과, 핵생성과 결정 성장속도를 이용한 이론적인 곡선은 실제 데이터와 잘 일치하며, 입자 크기에 따른 DSC 곡선 모양 변화를 설명할 수 있음.

○ Physical Meaning of Parameters in Isoconversional Methods and Temperature Functions

- 발표자 : Peter Šimon (Slovak University of Technology)

- 주요내용

- 열분석 동역학을 다루는 문헌에서 자주 발생하는 오류로써 주로 속도방정식의 잘못된 해석, 등전환(isoconversional) 방법의 부적절한 사용, 속도 파라미터에서 도출된 결론, 단일 가열속도방법의 적용에서 비롯한 결함을 검토함. 특히 활성화에너지 값을 단순히 비교하는 것으로 결론에 도달해서는 안되며, 안정성 및 공정속도 등에 관한 결론은 실험적으로 접근이 가능한 반응속도, 등전환 온도, 등전환 시간 등의 값으로부터 도출해야 함. 또한 열전도율이 낮은 시료는 가열속도를 10 °C/min으로 적용하고 금속과 같은 열전도율이 높은 물질은 더 높은 가열속도로 측정해야 함. 등전환 방법의 가열속도는 최소 5개를 사용해야 오류를 최소화할 수 있음.

○ TG-MS for quantitative analysis of evolved gases: methodological notes

- 발표자 : Václav Slovák (University of Ostrava)

- 주요내용

- TG-MS(Thermogravimetry-Mass Spectrometry) 방법은 고체가 분해될 때 발생하는 가스 조성에 대한 정성적인 정보를 얻을 수 있으나 정량분석은 매우 드물며, 적절한 보정이 필요함. 열분해 되면서 방출되는 가스의 양이 비례상수(K)를 통해 조각이온(fragment ion)의 피크 면적과 비례하며, 비례상수의 값이 모든 방출된 가스에 대해 동일하다고 가정하여 분석한 결과, 이론적으로 계산된 가스의 조성과 TG-MS를 통해 실험적으로 결정된 조성이 일치하는 결과를 보임. 탄소계 물질의 열분해 또는 산화 연구에서 CO₂/CO 비율, 독성 가스 분석 등에 응용할 수 있음.

○ The study of the flame retardants using cone calorimetry

- 발표자 : Anna Vykydalová (Slovak Academy of Sciences)

- 주요내용

- 난연성 시험은 화재의 확산을 늦추거나 멈추게 하는 열가소성 수지, 열경화성수지, 코팅제 등에 사용되는 화학물질에 대한 시험임. 특성과 구조가 다른 다양한 화학물질이 난연제 역할을 하며, 이러한 화학물질을 결합시켜 난연 효과를 향상시킴. 에폭시 카본 라미네이트 및 방수 라텍스 코팅의 열적 및 난연

특성을 개발하고 개선하고자 cone calorimetry를 이용하여 시험한 결과, 발화 시간을 지연시켰으며 열방출율(HRR)과 연기발생량(TSR)이 낮아졌음.

○ Thermal Stability of Ammonium Nitrate and Sulfates salts in the Form of Potential Fertilizer Additives: An Experimental Study

- 발표자 : Marcin Biegun (Wrocław University of Science and Technology)

- 주요내용

- 질산암모늄(AN)은 매우 위험한 물질임에도 불구하고 비료 산업과 폭발물의 구성성분으로써 널리 사용되어 왔음. AN의 열분해 억제제로 종종 사용되는 무기 황산염을 첨가하여 TGA와 MS를 이용, AN의 열안정성을 평가함. AN과 다양한 황산염을 4:1, 9:1, 49:1의 중량비율로 제조하여 실험한 결과, 황산염 음이온은 AN의 분해를 억제하기에 충분하지 않은 현상이 관찰되었으며, 황산 암모늄, 황산칼륨, 황산메그네슘 과의 혼합물이 가장 큰 안정성을 나타냄. 황산 망간과 황선철(III)은 초기 열분해를 크게 가속화시켜 AN의 분해를 위한 촉매로 분류함.

○ Thermal stability assessment of systems containing ammonium nitrate, urea and boric acid

- 발표자 : Maciej Kaniewski (Wrocław University of Science and Technology)

- 주요내용

- 질산암모늄(AN)은 농업과 원예업에서 비료로 사용되고 있지만 폭발적인 분해가 일어나기 쉬운 물질임. DTA와 DSC-TG-MS를 이용, 450 °C까지 공기 분위기에서 가열하고 urea와 boric acid의 비율을 달리하여 질산암모늄의 열안정성에 미치는 영향에 대해 연구한 결과, 질산암모늄의 상전이, 열안정성, 분해에 대해 두 물질이 미치는 영향을 통해 흡열 해리(endothermic dissociation)와 발열 분해(exothermic decomposition) 과정을 구분하도록 조건을 결정함. 이러한 물질을 포함하는 비료 혼합물의 안정성을 평가하기 위해서는 열안정성을 모델링하고 시뮬레이션이 필요함. 또한 질산암모늄의 열안정성에 대해 첨가제의 영향을 파악하기 위해서는 발열 및 흡열 프로세스를 모두 분석해야 함.

○ Obtaining inert conditions for reproducible TGA measurements

- 발표자 : Prakhar Pournick (Vrije Universiteit Brussel)

- 주요내용

- MDI와 polyether polyol을 사용하여 합성된 polyurethanes의 분해 동역학을

TGA를 이용하여 불활성 조건(N_2)에서 연구하였음. 시스템의 불활성 조건은 등온 조건에서 재현성 있는 측정결과를 얻고자 할 때 매우 중요하며 유입되는 산소량이 매우 적더라도 재현성에 영향을 줌. 구리 옥살레이트(CuC_2O_4)를 사용하여 불활성 테스트를 수행한 결과, N_2 조건에서 Cu로 환원(CO_2 제거)되어 질량이 감소한 후 온도가 증가시키면 산화구리(CuO)의 형성으로 인해 질량이 증가함에 따라 기기에 산소가 존재함을 나타냄. 공기는 공급 시스템에서 누출, 기기의 누출, 저울의 데드존에서 느린 산소의 방출 등이 원인이 될 수 있음. 따라서 시스템의 산소 농도를 줄이기 위해 실험 시작 시 N_2 의 유속변화를 통합하고, N_2 로 기기 조정 시간을 연장함으로써 구리 옥살레이트의 무게가 증가하지 않음에 따라 불활성 조건이 개선되었음을 확인함. 이 절차를 이용하여 비등온 및 등온 조건에서 합성 폴리우레탄의 열분해를 연구하였으며, 재현성 있는 측정 결과를 나타냄.

○ Thermal behaviour of Bituminized Waste Products

- 발표자 : Georges Matta (University of Côte d'Azur)
- 주요내용
 - 역청(bitumen)은 높은 화학적 불활성, 불침투성 등으로 인해 프랑스에서 핵사용 후핵연료(nuclear spent fuel)의 재처리과정에서 생성된 공침 슬러지(co-precipitation sludge)를 매립하는 데 사용하였으며, BWP(Bituminized waste products)를 생성함. 원자력 안전에 있어 BWP의 열거동은 장시간 경과 후 폐기 될 때까지 조사되어야 하며, 따라서 열원에 노출될 때 관련된 물리화학적 및 열 화학적 현상을 연구하는 것이 중요함. DTA와 TGA를 연결하여 다양한 대기조건에서 비등온 가열 조건에 노출될 경우 발생할 수 있는 반응과 관련된 운동 매개 변수를 평가한 결과, 질소 분위기에서 순수한 역청은 열분해로 인해 복잡한 현상을 나타내었으며, 질산나트륨이 포함된 역청은 질산염과의 산화반응으로 인해 발열 피크를 나타냄. 공기 분위기에서는 산화 및 분해로 인해 각각 3개의 발열 및 1개의 흡열 현상이 관찰됨.

○ A fast method to study the oxidation of vegetable oils by means of isothermal thermogravimetric analysis(TGA)

- 발표자 : Celia Duce (Department of Chemistry and Industrial Chemistry)
- 주요내용
 - 식물성 오일은 대기중 산소에 노출될 경우, 산화분해(낮은 분자량을 갖는 종의 형성)와 가교(더 높은 분자량을 갖는 종의 형성) 두 개의 주요 경쟁 경로로

진행될 수 있는 복잡한 일련의 반응을 겪게 됨. 식품에서 산화분해는 불쾌한 냄새와 맛을 발생시킬 뿐만 아니라 전체적으로 산패(rancidification)라고 하는 과정에서 오일의 영양가를 감소시킴. 또한 산화분해는 유성페인트의 경화 과정에서 피할 수 없는 부작용이며, 페인트 층의 안정성에 영향을 미칠 수 있음. 산소와 반응하는 속도와 크기, 시간에 따른 산화 분해 정도를 결정함으로써 오일의 산화거동을 연구하기 위해 산소 하에서 등온조건으로 TGA 실험을 통해 얻은 오일의 “oxygen uptake curve” 의 사용을 제안함. 올리브유, 아마인유, 해바라기유, 홍화유, trygliceride와 methyl ester와 같은 화학적으로 더 단순한 화합물에 대해 불포화도가 다른 오일의 산화를 연구하여 검증하였으며, 오일 산화에 대한 전처리, 첨가제, 오일 조성성분의 영향, 항산화 활성 및 지질 산화 억제 효율의 평가 및 최적화를 연구함.

○ Application of Thermal Analysis Techniques in Polymer Recycling

- 발표자 : Dimitris S. Achilias (Aristotle University of Thessaloniki)

- 주요내용

- 재활용 플라스틱의 품질관리에 열분석 기술은 매우 중요함. 특히 플라스틱의 기계적, 화학적 재활용에서 특성분석, 식별, 품질관리, 다른 고분자 또는 무기 첨가제에 의한 오염을 감지하는 데 DSC, DMA, TGA 등의 장비가 많이 사용되며 특히 EGA분석은 열분해 분석에 매우 유용함. TGA를 이용한 PET, HDPE, LDPE 및 고분자 블렌드(HIPS, ABS 등)등에 대한 열분해 거동을 분석하였으며, DSC 곡선에서 재활용 플라스틱 내 불순물의 존재 여부를 확인하고 용융점을 통해 성분을 식별함.

○ Catalytic pyrolysis of plastic marine litter using a zeolite synthesized from coal fly ash

- 발표자 : Stefano Vecchio Cipriotti (Sapienza University of Rome)

- 주요내용

- 플라스틱 폐기물의 축적은 전 세계적으로 환경에 위협이 됨에 따라 복잡한 플라스틱 폐기물의 화학적 재활용은 EU 재활용 목표 달성을 위한 기계적 재활용의 대안으로 대두되고 있음. 석탄비회(CFA, Coal fly ash)는 산업 플랜트나 발전소에서 사용되는 용광로에서 석탄 연소 또는 가스화 중에 생성되는 고체 잔류물로서 다양한 환경 문제를 야기하고 있지만 저비용으로 제올라이트 (플라스틱 분해를 위한 촉매로 사용) 합성을 위한 SiO₂, Al₂O₃의 뛰어난 공급

원으로써 사용할 수 있음. 촉매로써 HX/CFA를 제조하여 PE 필름(92~95 wt%)과 PP(3~5 wt%)로 구성된 PFR(플라스틱 필름 잔류물)에 대해 열분해 및 촉매 분해 실험을 수행함. 해양 플라스틱 폐기물의 경우 상당한 양의 PP가 존재하며 열분해를 위한 촉매로써 산성 제올라이트를 사용하여 경유 제조에 있어 약 90 %의 수율을 보이는 등 여러 이점을 보임.

○ Thermal and thermodynamic stability of hybrid lead iodide perovskites

- 발표자 : Alessio Luongo (Sapienza University of Rome)

- 주요내용

· 지난 10년간 하이브리드 organic-inorganic lead halide perovskites는 광전지 재료로서의 가능성을 보였으며, 매우 짧은 시간에 전환 효율이 3.8 %에서 25.8 % 까지 도달함. 그러나 열적 불안정성과 습기 민감성으로 인해 상업적 응용에 한계가 있어 열화 거동을 이해하고 장기 안정성 특성을 만족하기 위한 물질의 식별이 매우 중요함. 또한 분해 엔탈피, Gibbs 에너지, 열용량 및 생성 엔탈피를 포함한 열분해와 관련된 열역학적 특성의 결정은 perovskites의 고유 안정성과 물, 산소 및 기타 다른 물질과의 반응성을 평가하는 데 큰 도움이 됨. Tetramethylammonium과 formamidinium lead iodide perovskites를 대상으로 DSC, DTA, XRD, Knudsen Effusion MS 등을 이용, 열역학적 특성 및 동역학을 연구함.

○ See what is really happening within your furnace

- 발표자 : Olivier Savard (Hitachi High-Tech Analytical Science Ltd)

- 주요내용

· DSC, STA, DMA, TMA와 같은 열분석 기술은 오랫동안 사용되어 왔지만 실험 중에 샘플에 실제로 어떤 일이 일어나는지 아는 것은 매우 어려움. 열분석 기기의 furnace(노) 내에서 일어나는 일을 시각적으로 확인하는 것은 샘플의 크기, 모양, 색상 변화와 같은 정보를 얻을 수 있음. 열분석 기기에서 시각적 이미지를 수집 하면서 시간 또는 온도의 영향을 측정함으로써 정확한 온도 제어, 열거동 연구, 색상 변화를 연구할 수 있음. 색상 분석은 RGB, Lab, CYMK 모델을 사용할 수 있는 픽셀 색상 정보를 사용하여 수행됨. CYMK를 사용하여 감열지에 대한 온도의 영향을 실험함.

Ⅲ 시사점 및 특이사항

- 본 학회는 CEEC-TAC(Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry)에서 주관하여 1976년에 처음 개최된 이후 4년마다 개최되고 있으며, 2022년 제13회 ESTAC에는 3개의 key lecture, 7개의 award 발표, 56개의 구두발표, 111개의 포스터발표가 진행됨.
- 위험성연구부에서는 열분석시스템(DSC, TGA), 단열열량계(ARC) 등을 포함한 다양한 열분석 장비를 보유하고 있으며, 이를 활용하여 화재폭발사고 원인 조사를 목적으로 다양한 화학물질에 대해 시험·평가를 수행하고 있음.
- 새로운 물질에 대한 열분석에서 최적의 조건 설정, 열분석 결과의 모델 설정을 통한 동역학 분석에서 생길 수 있는 해석 오류 등 실험과 관련된 유용한 정보를 얻음으로써 열분석 시험 시 적극 활용할 수 있을 것으로 사료됨.
- 플라스틱 폐기물을 자원으로 재활용하기 위한 열분해 기술과 관련된 연구가 활발하게 이루어지고 있었음. 국내에서도 정부의 규제개선 및 지원으로 폐기물 재활용 시설이 늘어나고 있으나 충분한 안전성 검토를 실시하지 않고 실용화되는 경우가 많아 사고도 꾸준히 발생하고 있음. 따라서 플라스틱 재활용 공정에서 발생하는 물질에 대한 화재·폭발 특성, 열안정성 등의 물리적 위험성에 관한 연구를 체계적으로 수행할 필요가 있을 것으로 사료됨.
- DSC(시차주사열량계)에 고해상도 카메라를 탑재하여 분석 중 시료의 용융, 유리전이, 분해 등의 변화를 실시간으로 관찰할 수 있거나 열분석 시험에서 가스의 종류와 유량뿐만 아니라 습도발생기를 이용해 습도의 영향도 관찰할 수 있는 등 열분석 장비의 최신 트렌드도 확인할 수 있었음.

[관련 사진]

