

안전분야-연구자료
연구원 99-27-97
S-RD-I-99-27-97

반응성 화학물질의 화학구조와 열안전성 관계규명에 관한 연구

1998. 12. 31.

한국산업안전공단
산업안전보건연구원

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 1998년도 산업안전연구 개발사업의 일환으로 수행한
『반응성 화학물질의 화학구조와 열안전성 관계규명에 관한 연구』의
최종보고서로 제출합니다.

1998년 12월 31일

주관연구부서 : 산업안전보건연구원 안전공학연구실
연구책임자 : 산업안전보건연구원 책임연구원 김관응

〈제 목 차 례〉

제1장 서론	1
1. 연구의 필요성 및 목적	1
2. 연구기간	3
3. 연구내용 및 방법	3
제2장 반응성 화학물질의 위험성과 그 평가방법	5
1. 위험성	5
2. 평가방법	5
3. 하이드라진 유도체와 구조적 특성	6
제3장 위험성 평가실험	9
1. 개요	9
2. 사용기기	9
3. 실험	9
가. 시료	10
나. 장치와 조작	11
4. 실험 결과	12
가. DSC(PDSC)에 의한 위험성 평가	12
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)	12
(가) 공기 분위기 기체	12
1) 압력 변화 영향	12
2) 승온속도 변화 영향	14
3) 시료량 변화 영향	16

(나) 질소 분위기 기체	16
1) 압력 변화 영향	16
2) 승온속도 변화 영향	19
3) 시료량 변화 영향	21
(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)	21
(가) 공기 분위기 기체	23
1) 압력 변화 영향	23
2) 승온속도 변화 영향	23
3) 시료량 변화 영향	26
(나) 질소 분위기 기체	26
1) 압력 변화 영향	26
2) 승온속도 변화 영향	29
3) 시료량 변화 영향	29
(3) Benzoyl hydrazine (BH)	32
(가) 공기분위기 기체	32
1) 압력 변화 영향	32
2) 승온속도 변화 영향	34
3) 시료량 변화 영향	34
(나) 질소분위기 기체	37
1) 압력 변화 영향	37
2) 승온속도 변화 영향	37
3) 시료량 변화 영향	37
나. TG에 의한 위험성 평가	39
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)	39
(가) 공기분위기 기체	39
1) 시료량 변화 영향	39
2) 승온속도 변화 영향	39

(나) 질소분위기 기체	42
1) 시료량 변화 영향	42
2) 승온속도 변화 영향	42
(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)	45
(가) 공기분위기 기체	45
1) 시료량 변화 영향	45
2) 승온속도 변화 영향	45
(나) 질소분위기 기체	45
1) 시료량 변화 영향	45
2) 승온속도 변화 영향	48
(3) Benzoyl hydrazine (BH)	48
(가) 공기분위기 기체	48
1) 시료량 변화 영향	48
2) 승온속도 변화 영향	52
(나) 질소분위기 기체	52
1) 시료량 변화 영향	52
2) 승온속도 변화 영향	55
다. ARC에 의한 위험성 평가	55
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)	57
(가) Slope sensitivity 0.02℃/min	57
(나) Slope sensitivity 0.01℃/min	60
(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)	63
(가) Slope sensitivity 0.02℃/min	63
(나) Slope sensitivity 0.01℃/min	63

(3) Benzoyl hydrazine (BH)	65
(가) Slope sensitivity 0.02℃/min	65
(나) Slope sensitivity 0.01℃/min	68
제4장 연구 종합 결과	69
1. DSC(PDSC)에 의한 위험성 평가	69
가. 분위기 기체 압력 변화 영향	69
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)	69
(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)	70
(3) Benzoyl hydrazine (BH)	71
나. 승온속도 변화 영향	72
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)	72
(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)	73
(3) Benzoyl hydrazine (BH)	74
다. 시료량 변화 영향	75
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)	75
(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)	77
(3) Benzoyl hydrazine (BH)	77
2. TG에 의한 위험성 평가	78
가. 시료량 변화 영향	79
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)	79
(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)	79
(3) Benzoyl hydrazine (BH)	80

나. 승온속도 변화 영향	81
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)	81
(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)	81
(3) Benzoyl hydrazine (BH)	82
 3. ARC에 의한 위험성 평가	 83
 제5장 결 론	 95
 참고문헌	 99
 부 록	 101
I. 하이드라진 유도체의 물리적 성질	103
II. 하이드라진 유도체의 DSC(PDSC) 측정결과	107
III. 하이드라진 유도체의 TG측정결과	113
IV. 하이드라진 유도체의 ARC 측정 데이터	116

제1장 서 론

1. 연구의 필요성 및 목적

최근 정밀화학공업의 발전과 더불어 국내에서도 각종 화학물질의 사용과 취급량이 증가하고 있으며, 종류 또한 다양해지고 있다. 또한 부가가치가 큰 화학제품을 생산하고자 새로운 합성방법을 개발·생산하거나 신제품 개발을 위하여 연구하고 있는 사업장이 증가하고 있는 실정이다. 그러나, 이 물질들은 열에 대한 분해성, 안전성, 반응위험특성이나 취급하는 공정에 대한 위험성 평가 등 안전을 확보할 수 있는 여러 조치가 미흡한 상태에서 운전되고 있고, 또한 현재의 IMF체제하에서 안전이 확보되지 않은 상황에서 운전되고 있어, 예기치 못한 화재·폭발로 인한 중대산업재해가 끊임없이 발생되고 있다.

특히 다양한 종류의 화학물질을 취급하고 있는 정밀화학공업분야의 경우, 앞으로 다가올 21C에서 국가 전략산업으로 육성해 나가야 할 분야중의 하나인데, 대부분 소량 다품종을 생산할 수 있는 회분식 공정(batch process)이어서 생산품목에 따라 운전조건의 변형이 빈번하여 자동제어가 어렵고, 공정관리가 복잡하여 화재·폭발, 폭주반응(runaway reaction)등의 위험성이 매우 크다

또한, 화학제품을 생산하는데 있어 수율이나 순도 등 경제적인 측면에서만 검토하고 있지 취급물질이나 공정에 대한 위험성 평가를 소홀히 하고, 기존 공정을 이용하여 생산하므로써 화재·폭발로 인한 중대재해가 계속해서 발생되고 있다.

이와같은 이유로 인하여 사업장에서 발생되고 있는 화재·폭발 사고를 사전에 예방하고자 산업안전보건법 제4장 유해·위험

예방조치 제23조(안전상의 조치)에서 사업주는 사업을 행함에 있어서 발생하는 다음 각호의 위험을 예방하기 위하여 필요한 조치를 취하여야 한다고 명시되어 있으며, 2항을 보면, 폭발성, 발화성 및 인화성 물질등에 의한 위험 등을 들고 있다. 산업안전기준에 관한 규칙 제254조(위험물질 등의 제조 등 작업시 조치)에서 사업주는 별표1의 위험물질(이하 “위험물”이라 한다)을 제조 또는 취급하는 때에는 폭발·화재 및 누출을 방지하기 위한 적절한 방호조치를 취하지 아니하고서는 다음 각호에 행위를 하여서는 아니된다고 되어 있다. 그리고 각호와 관련된 물질로는 폭발성물질, 발화성물질, 산화성물질, 인화성물질, 가연성가스, 부식성물질 등이 있으며, 이 물질들은 별표1 제1호에 정해져 있다고 되어 있다.

별표1은 산업안전기준에 관한 규칙 제254조 관련 위험물질의 종류가 나와 있다. 그중 폭발성 물질은 가열, 마찰, 충격 또는 다른 화학 물질과의 접촉 등으로 인하여 산소와 산화제의 공급이 없더라도 폭발 등 격렬한 반응을 일으킬 수 있는 고체나 액체로서 다음 각 목의 1에 해당된다. 그 각 목을 보면, 가. 질산에스테르류, 나. 니트로화합물, 다. 니트로소화합물, 라. 아조화합물, 마. 디아조화합물, 바. 하이드라이진 및 그 유도체, 사. 유기과산화물 등으로 되어 있다. 각 목이 포괄적으로 규정되어 있어, 사업장에서 이를 적용하기에는 상당히 어려움이 있다. 하이드라진 및 그 유도체에서 약 70여종이 문헌상¹⁾에 나타나 있으나, 이들 각각에 대한 위험성평가가 이루어져 있지않아 사업장에서 이를 적용·운용함에 있어 상당한 애로사항이 있는 것으로 알려지고 있다.

따라서, 본 보고서에서는 하이드라진 및 그 유도체 5종을 선택하여 위험성 평가를 하고 그 구조적 특징과 연결 해석하여 위험

성 평가 실험을 행하지 않고도 그 위험성을 예측할 수 있게하기 위하여 연구를 수행하였다.

2. 연구기간

1998. 1. 1 ~ 1998. 12. 31.

3. 연구내용 및 방법

하이드라진 유도체와 같은 불안정한 물질의 위험성을 평가하기 위해서는 발화온도, 분해열, 분해속도, 충격감도, 지연성 등에 대해서 조사할 필요가 있다. 그러나, 이들 위험성을 평가할 때, 대기압 공기중에서 가열하면 증발되거나 승화하는 물질도 있어 정확한 평가를 할 수 없는 경우가 있다.

대부분이 하이드라진 유도체는 대기압하에서 일정하게 가열하는 동안 물질중의 일부가 증발이나 승화하기 때문에 분위기 기체를 양압으로 하여 실험하였다. 분해열이나 분해개시온도는 분위기 기체인 질소나 공기의 압력의 증가와 더불어 증가하는 경향이 있다. 또한 실험조건중 외부와의 열교환이 전혀없는 단열조건과 외부온도와 평형을 이루는 등온조건하에서 실험하기 위해 단열조건 실험에서는 가속속도열량계 (Accelerating Rate Calorimeter, ARC) 그리고 등온조건 실험에서는 (압력) 시차주사열량계 [(Pressure) Differential Screening Calorimeter, PDSC]를 사용하였다.

본 연구에서는 5종의 하이드라진 유도체의 열분해 위험성을 평가하기 위해서 가속속도열량계(ARC), 시차주사열량계(DSC) 및 가압시차주사열량계(PDSC) 그리고 열중량분석기(Thermal Gravimetry Analysis, TGA)를 사용하였다.

측정해야 할 인자는 발열개시온도, 발열량, 발열최고온도, 분해개시온도, 분해열, 분해속도, 분해개시부터 최고 분해속도에 이르기까지의 시간(tmr) 및 이때의 최고 발생압력 등 위험성을 평가할 수 있는 인자중 열분해 위험성을 평가할 수 있는 인자(factor)는 시료의 량, 승온속도, 분위기기체(질소, 공기)의 종류 및 압력 등과 같은 조건을 변화시켜가면서 데이터를 얻었다. 이와같이 하여 얻어진 데이터는 각종 문헌이나 외국의 실험논문의 자료와 비교하고 또한 하이드라진 유도체의 입체적, 전자적인 면을 고려하면서 데이터의 해석 및 위험성 평가 및 예측이 가능하도록 기술되어 있다.

또한 위의 실험에서 얻어진 데이터를 일관성 있게 정리하여 본 보고서 부록에 실어 관련 사업장에서 활용할 수 있게 하였으며, 본 보고서에서 나오는 기술적인 용어들은 쉽게 풀어쓰려고 노력하였다.

본 연구가 각종 하이드라진 유도체를 사용하는 사업장에서 유용하게 이용되었으면 하는 바람이다.

제2장 반응성 화학물질의 위험성과 그 평가방법

1. 위험성

반응성 화학물질의 위험성과 관련된 현상으로는 폭굉(충격파가 수반된 격렬한 폭발), Deflagration(충격파를 수반하지 않은 발열 반응면의 이동, 공기중의 산소가 요구되지 않는), 열폭발(시스템내의 발열속도가 주의로의 방열속도보다 클 때 일어나는 자기가속발열 반응) 및 혼촉발화 또는 혼촉발열반응이 있다²⁾. 반응성 화학물질로는 자기 스스로 자체분해하는 물질 또는 다른물질과 반응을 일으켜 화재, 폭발을 일으킬 가능성이 있는 물질이 있는데 자기반응성 물질과 다른 물질과의 반응성 물질로 나누어진다. 자기반응성 물질로는 공기중의 산소의 도움없이도 발열분해가 일어나 급격한 가스를 발생하거나 폭발을 일으킬 가능성이 있는 물질이 있다. 자기반응성 물질은 비교적 낮은 온도에서 열분해를 일으키는 것이 많으므로 불안정물질로도 불리워지고 있다. 자기반응성물질은 과거에도 많은 사고를 일으켰다. 최근에는 크고 작은 사고가 끊임없이 일어나고 있으며, 그 결과의 영향이 예상이상으로 큰 경우가 증가하고 있다. 잠재적 위험성이 있는 여러가지 반응성물질을 사전에 평가해서 그 성질에 맞는 안전한 취급방법이 확립되어 사고가 일어나지 않도록 하는 것이 매우 중요하다.

2. 평가방법

반응성 화학물질의 화재·폭발 위험성을 평가하기 위해서는 일본의 吉田忠雄, 田村昌三이 실용적으로 고안한 시험법²⁾을 이용하는것이 좋다.

반응성 화학물질에 의한 위험성중 열발화 분해위험성⁴⁾ 을 측정하기 위해서는 <표 2-1>과 같은 시험기기들이 주로 사용된다.

<표 2-1> 반응성 화학물질의 열위험성 예측에 쓰이는 기기 분류

열분석	반응열량측정	단열측정	동온측정	Ventsizing
DSC	반응열량계 (RC-1, SIMULAR)	단열반응장치 (ARC)	미소열량계 (MS-80)	ARC
TG-DTA				단열열량계 (PHI-TEC)
가압DSC (PDSC)	열유속열량계 (C-80)	RSST (React System Screen Tool)	고감도 동온 열량계 (TAM)	VSP (Vent Sizing Package)
열분해시험기 (TZP)	SIKAREX (Safety Calori- meter for Explosion)	APTAC (Automatic Pressure Tracking Adiabatic Calorimeter)		RSST
		단열측정장치 (Adiabati)		APTAC

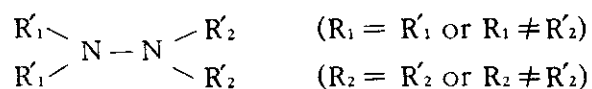
3. 하이드라진 유도체와 구조적 특성

하이드라진은 다음과 같이 나타내어 진다.



이것은 대부분 수용액으로 되어 있으며, N에 각종 유도체가 수소(H) 대신 각종 치환체가 있으면 하이드라진 유도체가 된다.

하이드라진 유도체를 대별해 보면 아래와 같다.



<u>R₁ (R'₁)</u>	<u>R₂ (R'₂)</u>
RCO-	Ph
Ph	Ph
R	H
Ph	H
X	H
C ₆ H ₅ CO-	C ₆ H ₅ CO-
C ₆ H ₅ CH ₂ -	C ₆ H ₅ CH ₂ -
R	R
R	Ph
HCOO-	H

Phenyl은 대부분 할로젠 이온(X=Cl, Br) 및 니트로(-NO₂)로 치환되어 있는 것이 대부분 이었다. 이것은 Phenyl기 (C₆H₅-)에 치환된 치환체의 종류에 따라 하이드라진 유도체의 분해에 영향을 줄 수 있다. 따라서 R₁이나 R₂가 NH-NH결합을 안정화 시키어 주느냐 아니면 전자적으로 불안정하게 해 주느냐에 따라 분해 개시 온도나 분해열 등과 같은 열분해 특성에 막대한 영향을 줄 수 있다. 또한 R₁ 이나 R₂에 치환되어 있는 치환체의 입체적 배열이 단순한가, 복잡한가에 따라 분해속도, 분해온도 등에 지대한 영향을 주게 된다.

여 백

제3장 위험성 평가 실험

1. 개요

화학물질의 위험성을 나타내는 주요인자로서 발열개시온도, 분해개시온도, 발화온도, 분해열, 단열온도상승, 최대발생압력, 압력발생속도, 분해나 연소속도 등이 있는데, 이들 인자를 측정하는 방법으로 하이드라진 유도체의 열 안전성 평가에서는 가속속도열량계(ARC)와 시차주사열량계(DSC), 압력시차주사열량계(PDSC)를 사용하였고, 하이드라진 유도체의 열분해 위험성은 열중량분석기(TGA)를 사용하였다. 시차주사열량계(DSC)나 압력시차주사열량계 (PDSC)는 모두 동온조건이고 가속속도열량계(ARC)는 단열조건하에서 실행되는 것이다.

본 연구에서 비단열방식 뿐만아니라 단열방식에 의해서도 이들 인자를 측정하여 상호 데이터를 비교 평가함으로써 보다 정확한 위험성 평가가 될 수 있도록 하였다. 시차주사열량계(DSC, PDSC)를 이용하여 발열개시온도, 발열최고온도, 발열종료온도 발열량 등을 측정하였고, 또한 시료량, 승온속도, 분위기기체, 분위기기체의 압력변화에 의한 영향 등에 대하여 실험하였다. 단열방식에 의한 측정을 위해 가속속도열량계(ARC)을 사용하였으며 발열개시온도, 단열온도상승, 최대발생압력, 압력발생속도 등을 측정하였다. 또한 분해개시온도, 분해열, 분해속도, 분해열 등은 열중량분석기(TG)를 이용하여 측정하였다.

2. 사용기기

본 실험에 사용한 시차주사열량계(DSC, PDSC)는 미국 TA Instruments Inc.의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 2910과 가압하여 사용할 수 있는 PDSC(Pressure Differential Scanning Calorimeter) 그리고 열중량분석(TGA)과 시차열분석(DTA)을 동시에 수행할 수 있는 SDT 2960(Simultaneous DTA-TGA)을 사용하였다. 또한 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)는 미국 CSI사(Columbia Scientific Industries Co.)의 것을 사용하였다. 시료용기는 Hastelloy-C(wall thickness 0.032) in., bursting pressure 15,000psi, 1/4 in.) 혹은 Titanium(wall thickness 0.02 in., bursting pressure 4,500psi, 1/4 in.) 용기를 사용하였으며, 압력측정을 위해 구경 1/8 in. 길이 1in.인 튜브가 부착된 공칭직경 1in.의 용기(bomb)를 사용하였다.

3. 실험

가. 시료

본 연구에 사용된 하이드라진 유도체는 2-Nitrophenyl hydrazine(2-NPH), 4-Nitrophenyl hydrazine(4-NPH), Benzoyl hydrazine(BH), 4-Methoxy phenyl hydrazine hydrochloric acid 그리고 1-Methyl-1-phenyl hydrazine(MPH) 등이다. 2-NPH(CAS;3034-19-3, FW;153.14)는 가연성 고체로서 기열하면 폭발할 수 있다. 또한 인체의 기관과 혈액에 자극제로서 작용하며 약 10%의 물이 안정제로서 들어 있다. 4-NPH(CAS;100-16-3), FW;153.14)도 가연성 고체로서 녹는점 (m.p)이 156℃(dec)이며 가열시 폭발할 수 있다. 또한 10%물이

안정제로서 들어 있다. BH(CAS;613-94-5, FW;136.15, 98%)는 녹는점(m · p)이 113~117℃인 갈색고체이다. 4-Methoxy phenyl hydrazine, HCl(CAS;19501-58-7, FW;174.63)의 유해한 고체로서 녹는점(m · p)는 160~162(dec)이다. MPH(CAS; 618-40-5, FW;122.17)는 끓는점(b · p)이 54-55/0.3mm인 액체로서 자극성이 있으므로 접촉을 피하여야 한다. 이들 각각의 화학구조식은 다음과 같다.

- (1) 2-Nitrophenyl hydrazine : $2\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$
- (2) 4-Nitrophenyl hydrazine : $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2$
- (3) Benzoyl hydrazine : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$
- (4) 4-Methoxyphenyl hydrazine HCl: $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2 \text{ HCl}$
- (5) 1-Methyl-1-phenyl hydrazine : $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$

나. 장치와 조작

하이드라진 유도체의 발열량, 발열개시온도 등을 등온조건하에서 측정할 때, 시차주사열량계(DSC), 가압시차주사열량계(PDSC)등을 이용하였고, 압력, 시료량, 분위기기체 (N_2 , air), 승온속도 등을 변화시켜 가면서 실험하였다. ARC, DSC, PDSC등 연구장비에 대한 자세한 이론 및 조작법은 '96, '97에 우리 연구원에서 발행한 연구보고서를⁶⁾ 참고하면 된다. 그리고 하이드라진 유도체의 분해열, 분해개시온도, 분해최고압력, 분해가 진행될 때 최고속도 및 이에 이르는 시간(tmr)등은 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 측정하였다. 또한 상압하에서 분해개시, 분해량 및 분해속도는 열중량 분석(TGA)으로 실험하였다.

4. 실험과 결과

가. DSC에 의한 위험성 평가

(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)

2-NPH는 진한갈색고체로서 10%정도의 물이 안정제로서 들어 있다. 이 시료에 대해서 분위기기체 (공기, 질소)압력(대기압, 100psi, 200psi)영향, 승온속도 (5℃/min, 10℃/min, 20℃/min) 영향 및 시료량변화 (0.5mg, 1.0mg, 2.0mg)영향에 대해 각각 조사하였다. 이때 DSC Cell은 A1제 였으며 개방조건하에서 실험이 진행되었다.

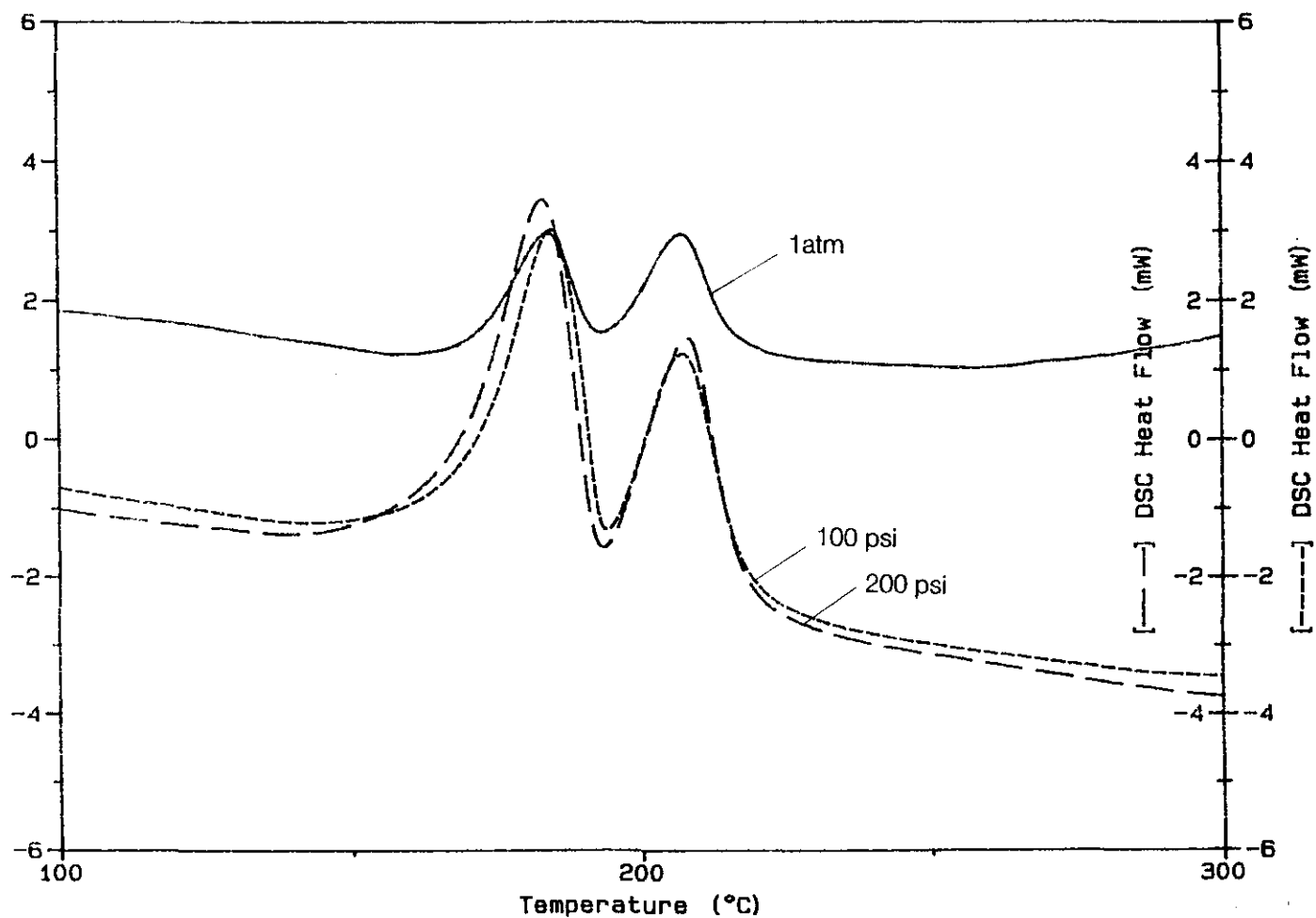
(가) 공기 분위기 기체

1) 압력변화 영향

[그림3-1]은 2-NPH를 PDSC를 이용 열분해시켰을때 분위기기체 압력변화에 대한 DSC곡선이다. 이때, 승온속도는 10℃/min, 시료량은 0.95~1.05mg 이였으며 PDSC Cell은 A-1제, 개방을 사용하였다.

분위기기체가 공기이고 대기압하에서 2-NPH를 열분해 시켰을 때 발열피크가 둘로 나타나는데 1차 발열은 170℃ 부근에서 발열이 시작되어 184℃에서 발열이 최대가 되었으며 193℃에서 발열이 종료되었다. 2차 발열은 195℃에서 발열이 시작되어 207℃에서 발열이 최대가 되었으며 225℃에서 발열이 종료되었다. 이때 발열량은 25.47, 27.0cal/g이였다.

2-NPH의 PDSC열 분해시 압력을 대기압에서 100,200Psi로 각각 높였을때 1차 발열시 발열개시온도는 169℃, 166℃로 낮아졌으며 발열최고 온도 및 종료온도는 각각 184℃, 195℃로 대기압 일때 비슷하였으며, 이때 발열은 98.0, 123.2cal/g 이였다.



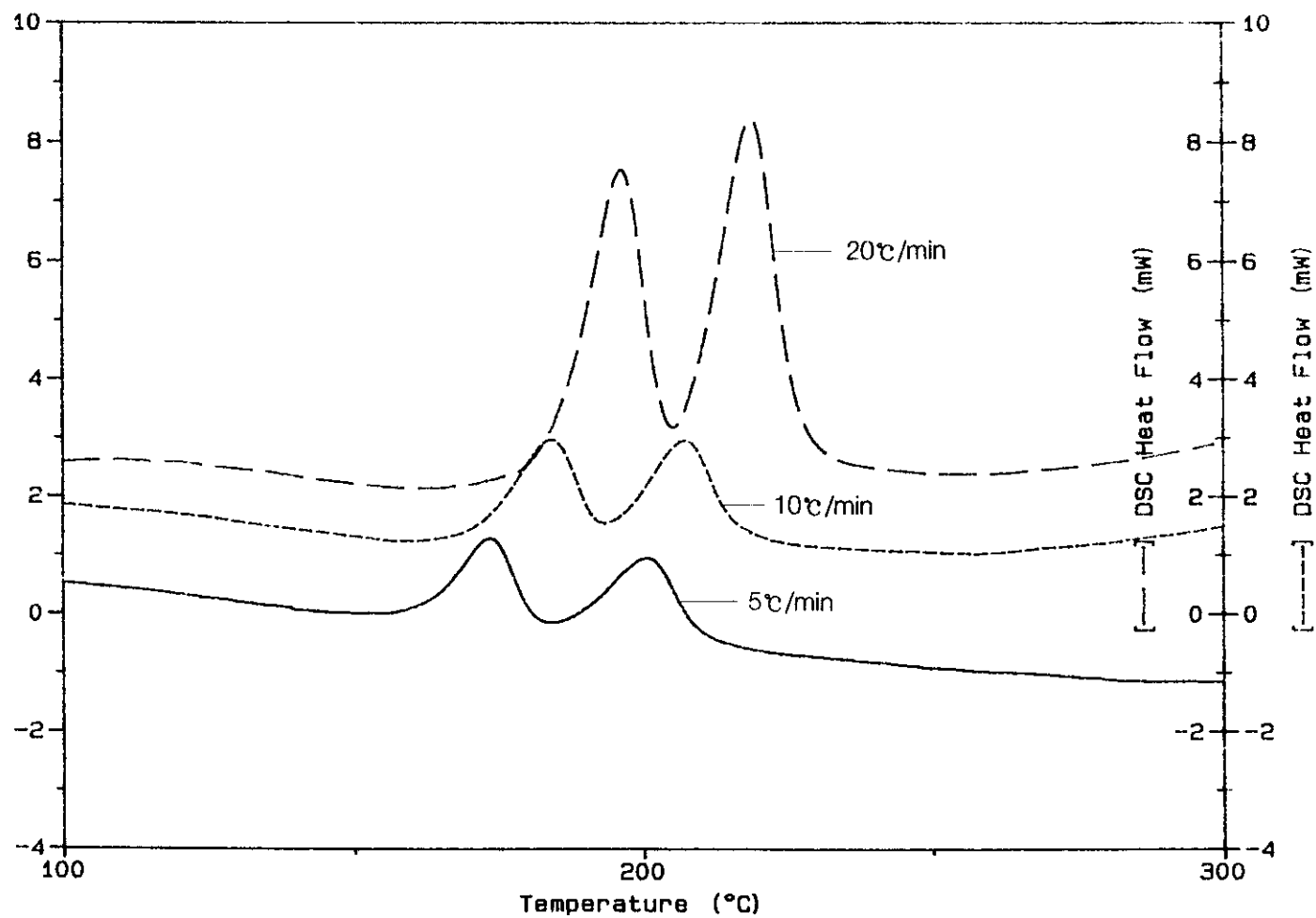
[그림 3-1] 2-NPH 열분해시 분위기기체(공기) 압력 변화에 따른 DSC곡선

2차 발열시 발열개시온도는 195℃ 부근으로 압력에 관계없이 대기압일때와 비슷하였으며 발열최고 온도도 208℃ 부근으로 비슷하게 나타났다. 발열종료온도도 225℃ 부근으로 압력의 변화와 상관없이 일정하였으나 발열량은 27.0, 55.8 및 66.9cal/g이었다.

2) 승온속도 변화 영향

[그림3-2]는 2-NPH를 PDSC를 이용하여 열 분해 시켰을때 승온속도 변화에 대한 DSC곡선이다. 이때, 분위기기체 공기의 압력은 대기압 이었으며 시료량은 0.90~1.05mg였다. PDSC Cell은 A1제였고 개방상태에서 열분해가 진행 되었다.

분위기기체가 공기이고, 이때 압력이 대기압 이었으며, 시료량은 0.90~1.05mg 사이로 하여 2-NPH를 열 분해 시켰다. 승온속도를 5℃/min으로 하여 열 분해시켰을때, 발열개시 온도는 163℃ 발열최고 온도는 174℃ 그리고 184℃에서 1차 발열이종료 되었으며 이때의 발열량은 41cal/g 이였다. 2차 발열은 188℃에서 발열이 개시되어 201℃에서 최대가 되었으며 216℃에서 발열이 종료 되었고 . 이때 발열량은 46cal/g 이였다. 승온속도가 10℃, 20℃/min 으로 증가 되면 1차 발열개시온도도 172, 185℃로 증가되었으며 발열최고 온도도 184, 196℃로 증가되었다. 1차 발열은 각각 193, 205℃에서 종료되었으며, 발열량은 각각 25.5, 39.0cal/g으로 나타났다. 2차 발열은 196, 208℃에서 시작되어 207, 219℃ 부근에서 각각 최대였으며, 225, 235℃에서 발열이 종료되었다. 이때 발열량은 27.0, 48.0cal/g으로 되었다.



[그림 3-2] 2-NPH 열분해시 승온속도 변화에 따른 DSC곡선

3) 시료량변화 영향

[그림3-3]은 2-NPH를 PDSC를 이용하여 열분해 시켰을때, 시료량 변화에 따른 DSC곡선이다. 이때 분위기기체 공기의 압력은 대기압 이었으며 승온속도는 10℃/min으로 하였고 PDSC Cell은 A1-제 개방상태였다. 시료량은 0.5mg으로 하여 열분해 시켰을때 1차 발열은 173℃ 에서 개시되었으며 181℃에서 발열이 최대가 되었으며, 189℃에서 발열이 종료되었다. 이때 발열량은 6.1cal/g 이었다. 2차발열은 195℃에서 발열이 개시되어 205℃에서 최대가 되었으며 226℃에서 발열이 종료되었다. 이때 발열량은 9.8cal/g이었다. 시료량은 1.0, 2.0mg으로 하였을때 1차 발열개시 온도는 각각 172, 174℃ 이었으며, 발열최고 온도는 184, 185℃ 이었다. 1차 발열은 193, 195℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 25, 50cal/g 이었다.

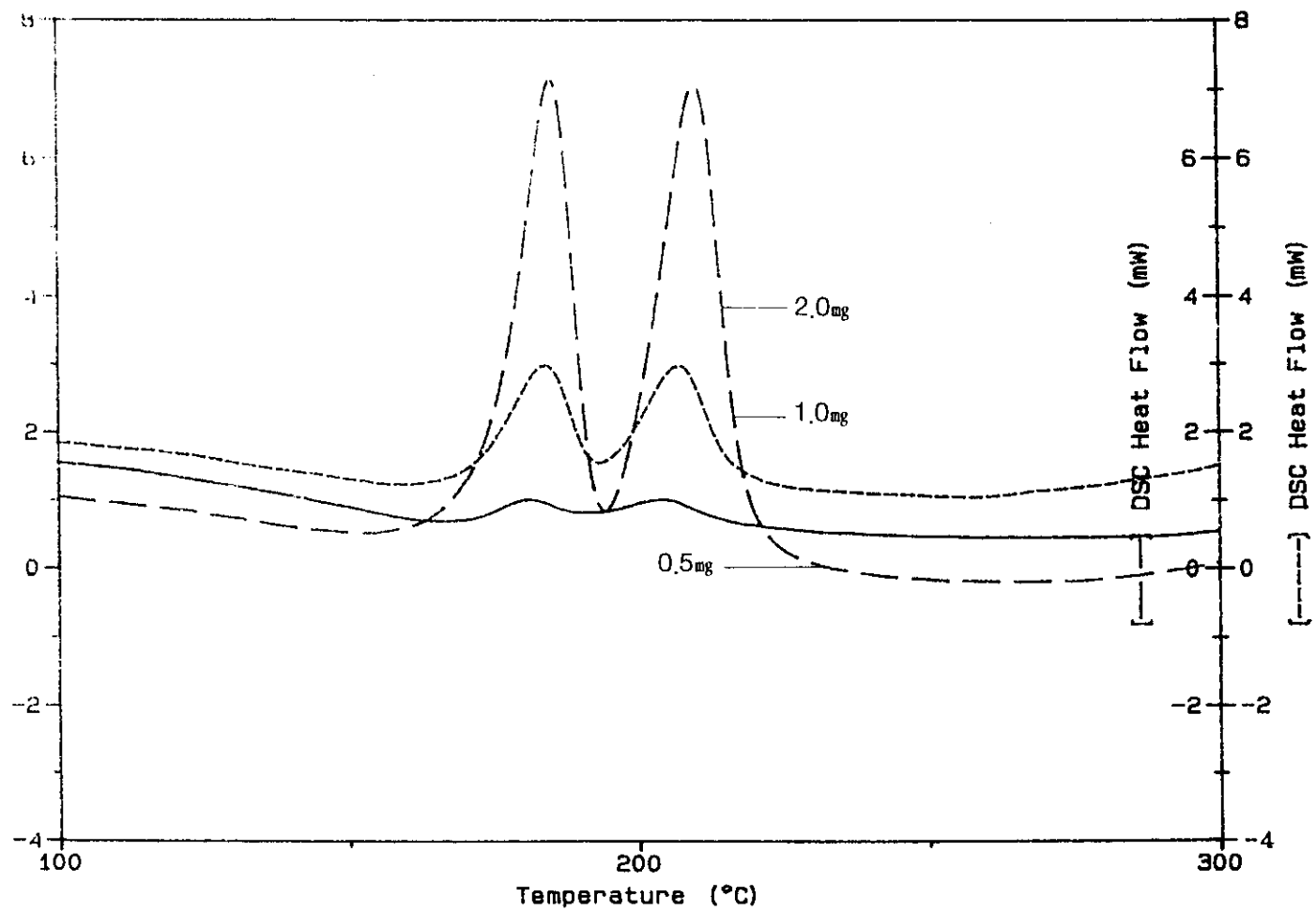
2차 발열은 각각 196, 198℃ 에서 개시되었고 207, 210℃에서 발열이 최대가 되었다. 2차 발열은 225, 226℃에서 각각 종료되었으며 이때 발열량은 27, 54cal/g이었다.

(나) 질소분위기 기체

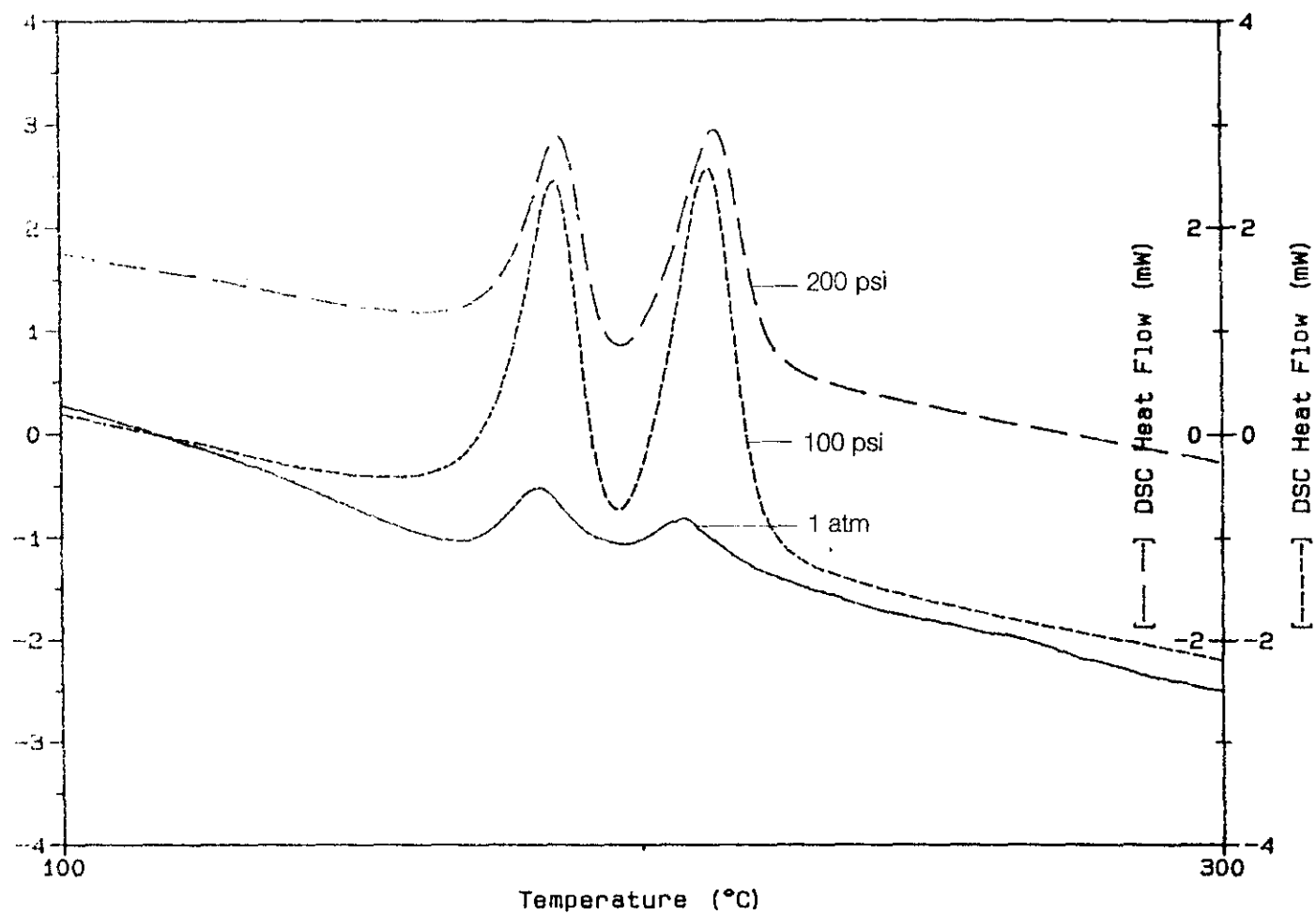
1) 압력변화 영향

[그림3-4]는 2-NPH를 PDSC를 이용 질소분위기기체 하에서 열분해 시켰을때, 분위기기체 압력 변화에 대한 DSC곡선이다. 이때 승온속도는 10℃/min, 시료량은 0.9~1.05mg 이었으며 PDSC Cell은 A1 이었으며 개방상태였다.

분위기기체가 질소이고 대기압하에서 2-NPH를 열 분해 시켰을때, 발열 피크가 둘로 나타나는데 1차 발열은 173℃ 에서 발열이 시작되어 182℃에서 발열이 최대가 되었으며, 197℃에서 발열이 종료되었다.



[그림 3-3] 2-NPH 열분해시 시료량 변화에 따른 DSC곡선



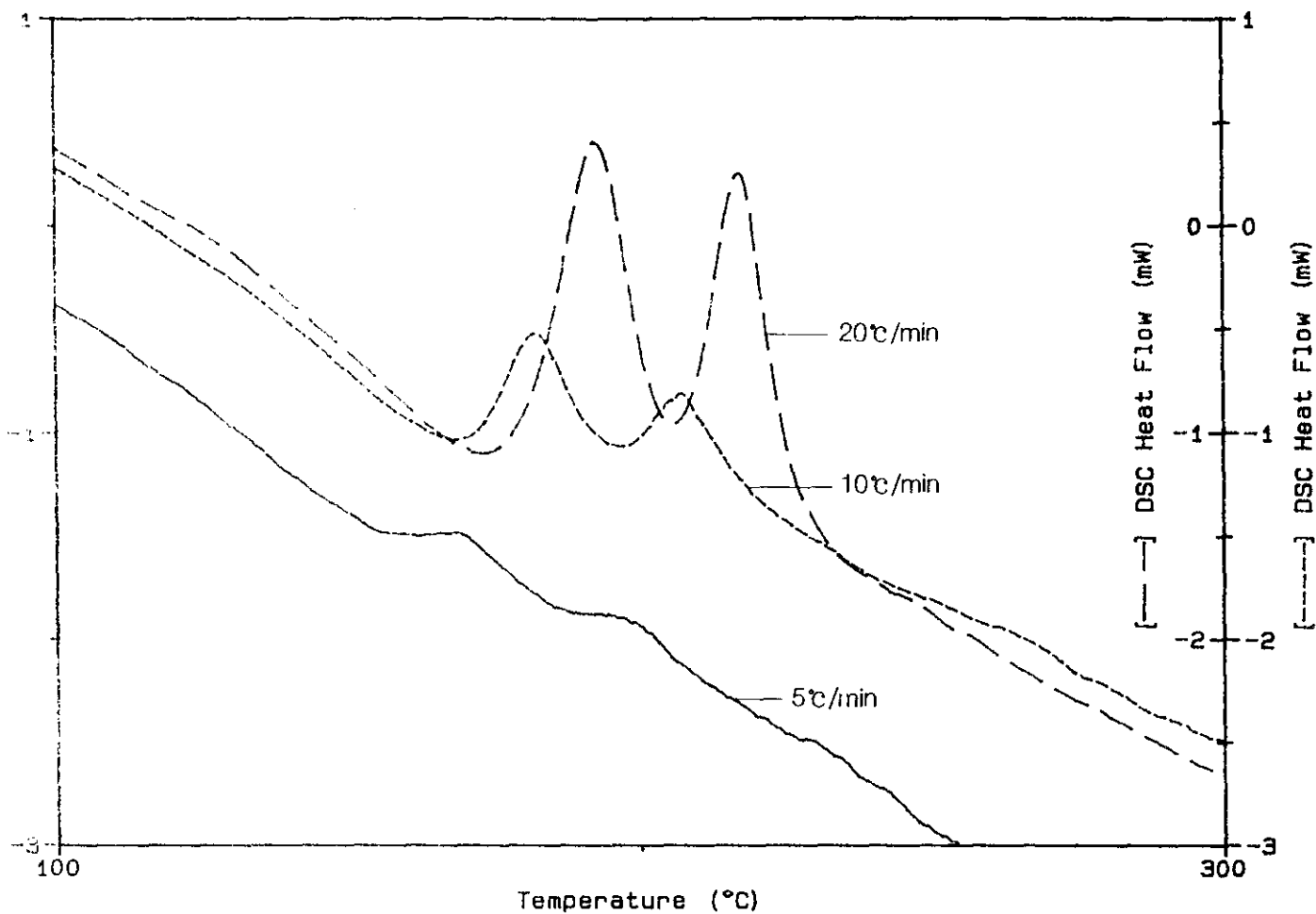
[그림 3-4] 2-NPH 열분해시 질소분위기기체 압력 변화에 대한 DSC곡선

이때, 발열량은 9.5cal/g이었다 2차 발열은 200℃에서 시작되어 207℃에서 발열이 최대가 되었으며 221℃에서 발열이 종료 되었다. 이때, 발열량은 6.6cal/g 이었다. 분위기기체 질소 압력을 100, 200psi로 하였을때 1차 발열온도는 각각 174, 175℃로 별 차이가 없었으며 185, 186℃에서 발열이 최대가 되었다. 또한 1차 발열은 196, 197℃에서 종료되었으며, 발열량은 52, 30cal/g이었다. 2차 발열은 200, 201℃에서 시작되어 212, 213℃에서 최대가 되었으며 226, 227℃에서 발열이 종료되어 압력차이에 의한 영향은 거의 없는것으로 생각된다. 이때 발열량은 59, 39cal/g이었다.

2) 승온속도 변화 영향

[그림3-5]은 2-NPH 열 분해시 , 분위기기체 질소의 압력을 대기압으로 하고 시료량을 0.9mg으로 하여 반응시켰을때 DSC곡선이다. 승온속도를 5℃/min로 하여 열 분해 시켰을때 발열피크는 2개로 나타나는데, 1차 발열은 160℃에서 시작되어 169℃에서 발열이 최대가 되었다. 1차 발열은 184℃에서 종료 되었고 , 이때 발열량은 6.8cal/g이었다. 승온속도를 10, 20℃/min로 하였을때, 1차 발열개시온도는 173, 181℃로 고온쪽으로 이동하였으며, 발열최대 온도도 182, 192℃로 상승되었다. 2차 발열은 195℃에서 개시되어 199℃에 발열이 최대가 되었다. 2차 발열은 210℃에서 종료되었으며 이때의 발열량은 4.1cal/g 이었다.

승온속도 10, 20℃일때 1차 발열은 197, 206℃에서 종료되었고, 이때의 발열량은 9.4, 13.5cal/g이었다. 2차 발열은 각각 200, 209℃에서 시작되어 208, 218℃에서 발열이 최대가 되었다. 2차 발열은 221, 229℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 6.6, 10.0cal/g이었다.



[그림 3-5] 2-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 승온속도 변화에 대한 DSC곡선

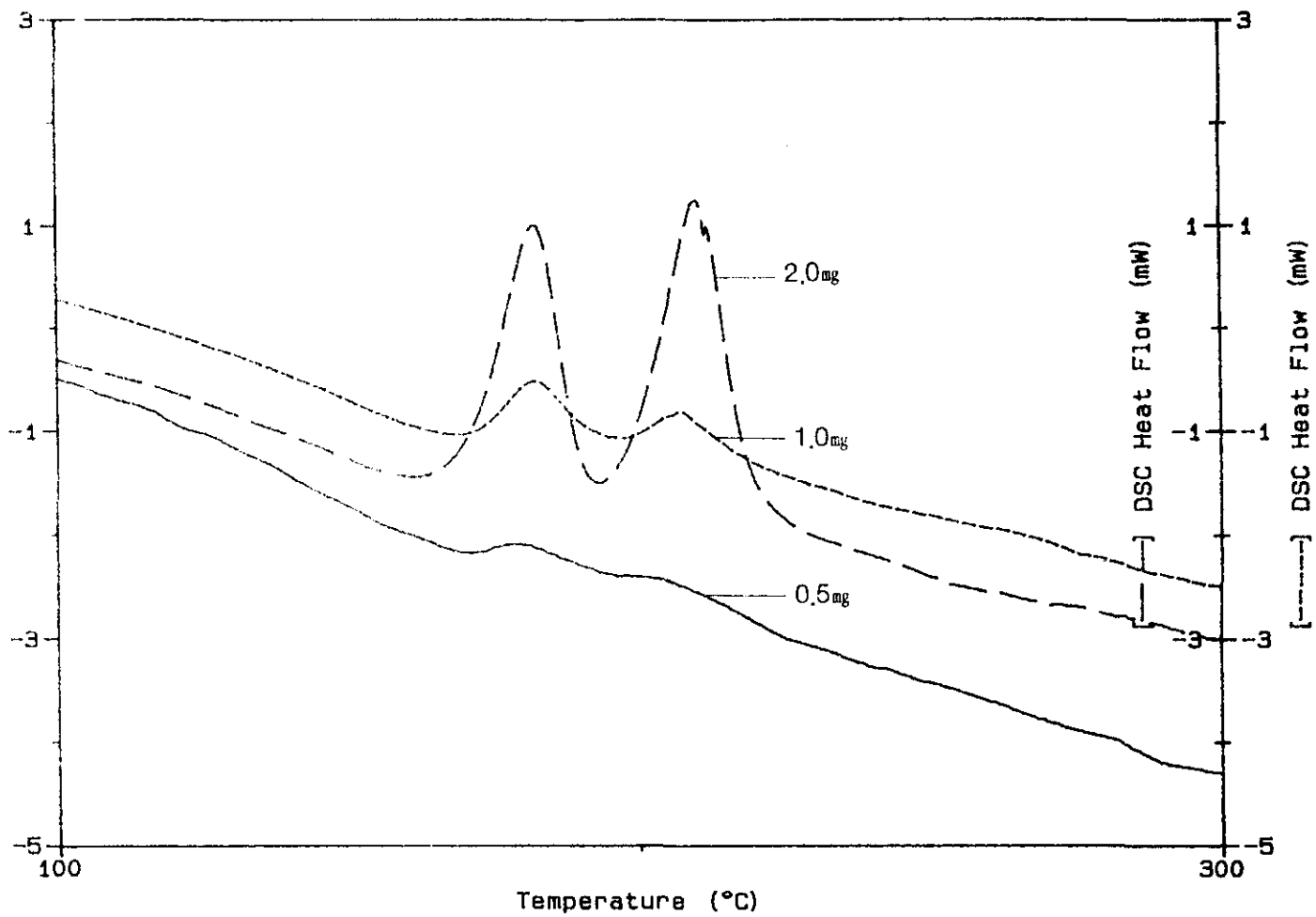
3) 시료량 영향

[그림3-6]은 2-NPH 열분해시 분위기기체 질소 압력을 대기압으로 하고 승온속도를 10℃/min으로 하였을 때의 DSC곡선이다.

시료량은 0.5, 0.9, 2.1mg으로 변화시켜가면서 열 분해 시켰을 때, 2-NPH는 발열 피크가 2개로 나타난다. 시료량이 0.5mg 일 때, 1차 발열은 172℃에서 개시되었으며 180℃에서 발열이 최대가 되었다. 1차 발열은 192℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 4.9cal/g 이었다. 2차 발열은 196℃에서 시작되었으며, 205℃에서 발열이 최대가 되었다. 222℃에서 발열이 종료 되었으며, 이때 발열량 6.2cal/g 이었다. 시료량은 0.9, 2.1mg 으로 증가시켜 열분해 시켰을 때, 1차 발열은 각각 173, 171℃으로서 거의 변화가 없었고, 182℃에서 1차 발열이 최대가 되었다. 1차 발열은 각각 221, 235℃/min 에서 종료되었으며, 이때 발열량을 각각 9.4, 20.0cal/g이 었다. 시료량은 0.9, 2.1mg 이었을 때, 2차 발열은 200, 199℃ 에서 시작되었고 207, 210℃에서 발열이 최대가 되었다. 221, 235℃에서 발열이 종료되었으며, 이때의 발열량은 6.6, 26.0cal/g 이었다.

(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)

4-NPH도 2-NPH와 유사하게 진한 갈색 고체로서 10%정도의 물이 안정제로서 들어있다. 이 시료에 대해서 분위기기체 (공기, 질소)압력 (대기압, 100psi, 200Psi)영향, 승온속도 (5, 10, 20℃/min)영향 및 시료량 변화 (0.5, 1.0, 2.0mg)영향에 대해 각각 조사 하였다. 이때 PDSC Cell은 A1, 개방상태 조건에서 실험이 진행되었다.



[그림 3-6] 2-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 승온속도 변화에 대한 DSC곡선

(가) 공기분위기기체

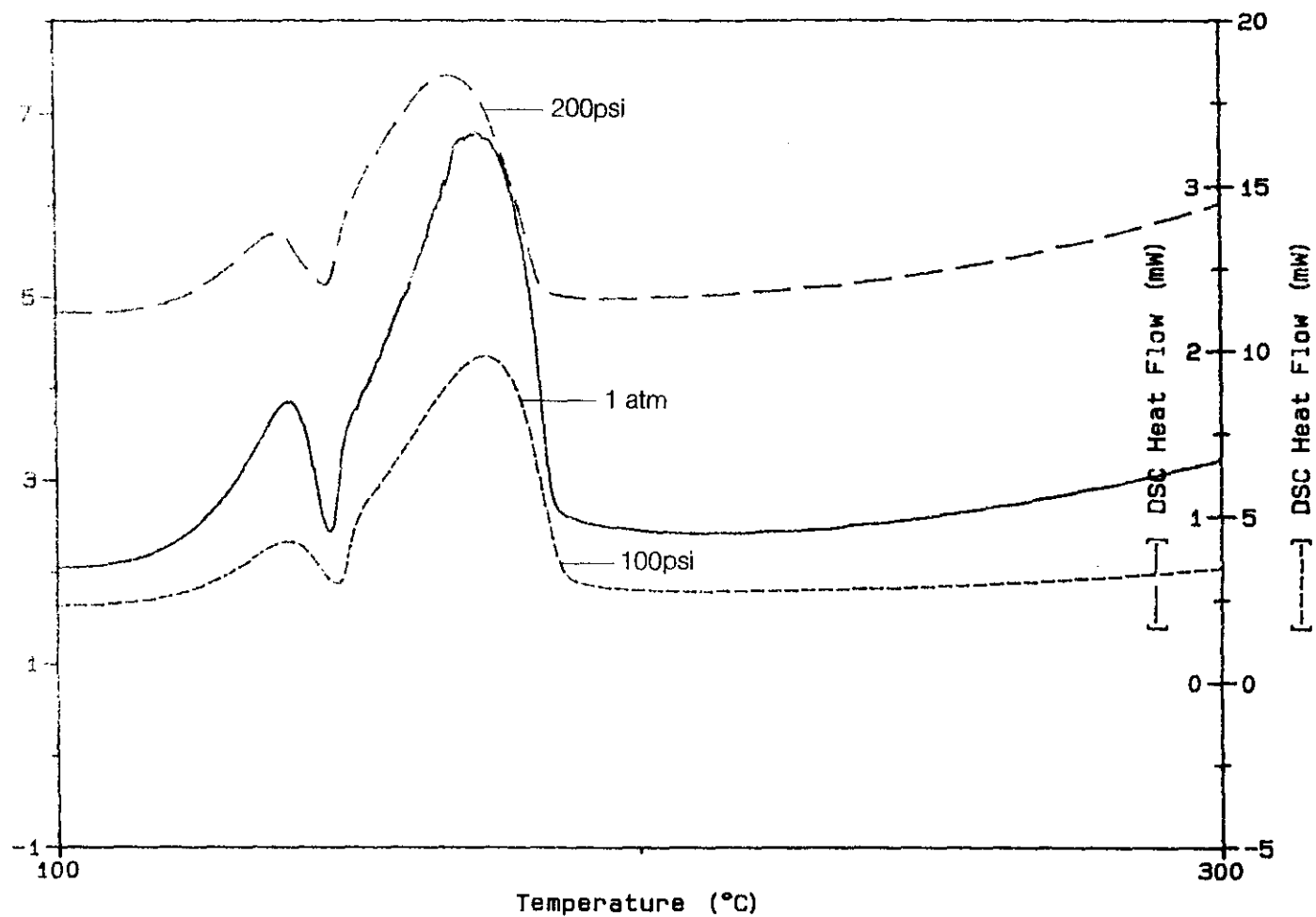
1) 압력변화 영향

[그림3-7]은 4-NPH를 PDSC을 이용 열분해 시켰을때, 분위기 기체 압력변화(대기압, 100, 200psi)에 대한 DSC곡선이다. 이때, 승온속도는 10℃/min, 시료량은 1.8~2.2mg 이었다.

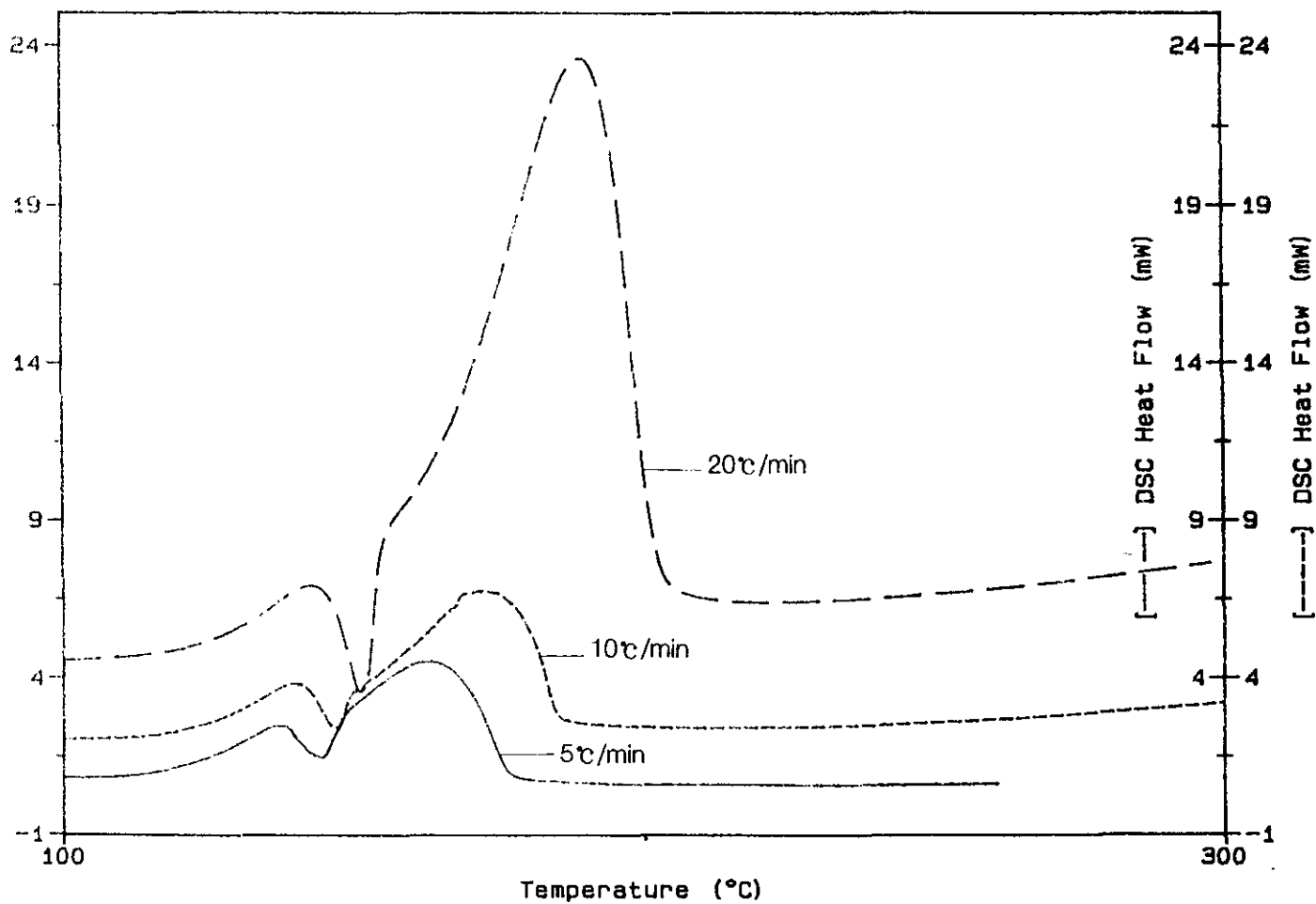
분위기 기체가 공기일때, 4-NPH를 열 분해 시키면 발열피크는 주로 한개 피크로 나타난다. 149℃에서 발열이 시작되어 174℃에서 발열이 최대가 되었으며 191℃에서 종료되었다. 이때 발열량은 132.3cal/g 이었다. 공기압력을 100, 200 Psi로 하여 열분해 시켰을때 140℃에서 발열이 시작되었으며, 157℃에서 발열이 종료 되었다. 발열은 185, 180℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 103.0, 118.0cal/g으로서 발열개시온도, 발열이 최대가 되는 온도, 발열종료온도, 발열량 모두 100, 200psi으로 거의 같았다. 이것은 4-NPH가 PDSC열분해시 분위기기체가 공기일때, 공기의 압력영향을 거의 받지 않았다고 볼 수 있다.

2) 승온속도의 변화 영향

[그림3-8]은 4-NPH 열분해시, 공기분위기기체 압력을 대기압으로 하고 시료량은 1.85~2.2mg으로 하여 열 분해 시키었을때, 승온속도를 변화 (5, 10, 20℃/min)에 대한 DSC곡선이다. 분위기 기체가 공기일때, 4-NPH를 열분해 시키면 145℃에서 발열이 개시되었고, 164℃에서 발열이 최대가 되었다. 이 발열은 183℃에서 종료 되었으며, 이때 발열량은 111cal/g이었다. 승온속도를 10, 20℃/min으로 하였을때 발열은 각각 149, 152℃에서 시작되었으며, 174, 190℃에서 발열이 최대가 되었다. 이 발열은 191, 208℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 각각 132.0, 172.0cal/g



[그림 3-7] 4-NPH 열분해시 공기분위기기체 압력변화에 대한 DSC곡선



[그림 3-8] 4-NPH 열분해시 공기분위기기체 하에서 승온속도변화에 대한 DSC곡선

으로 승온속도가 커질수록 발열개시온도, 발열최대온도, 발열종료온도가 고온부로 이동함을 알 수 있다.

3) 시료량 변화 영향

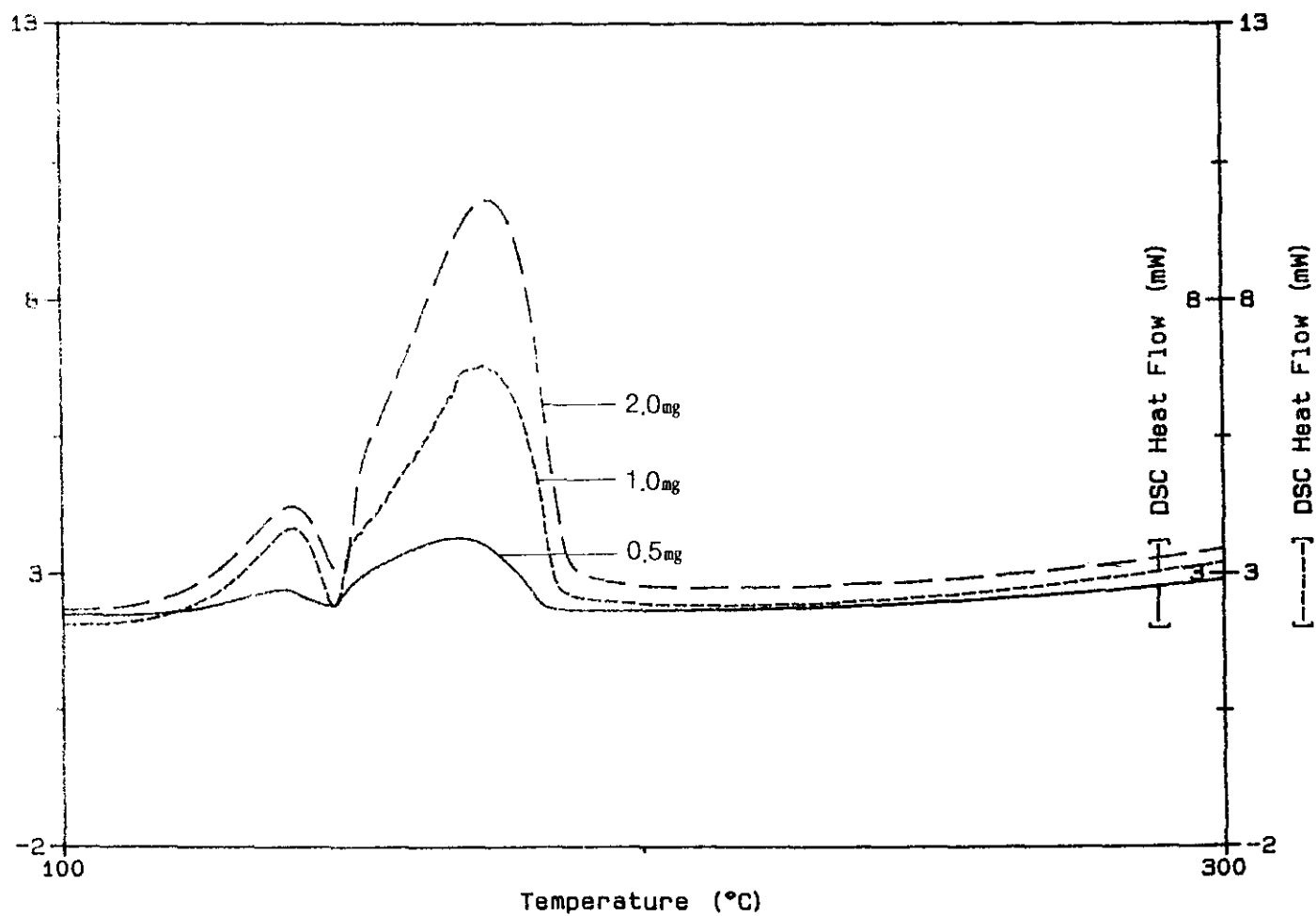
[그림3-9]은 4-NPH 열 분해시, 공기분위기기체 압력을 대기압으로 하고 승온속도 10℃/min으로 하여 열 분해 시켰을때 시료량 변화(0.6~1, 1.5mg)에 대한 DSC곡선이다. 분위기 기체 압력을 대기압으로 하고 승온속도를 10℃/min하며 4-NPH를 열 분해 시켰을때, 시료량이 0.62mg인 경우, 발열이 147℃에서 개시되었으며, 이 발열은 168℃에서 최대가 되었다. 이 발열은 184℃에서 종료가 되었으며, 이때 발열량은 71.0cal/g이었다. 시료량을 1.20, 1.84mg으로 하였을때, 발열은 각각 148.0, 149.0℃이었고, 173, 174℃에서 발열이 최대가 되었다. 이 발열은 189, 191℃에서 종료가 되었으며, 이때 발열량은 123, 132cal/g이었다. 4-NPH를 공기중에서 열분해 시켰을때 시료량 변화에 대한 발열개시온도, 최대 발열온도, 발열종료온도 등은 변화가 거의 없었고 발열량만이 시료량이 증가 할 수록 증가 되었다.

(나) 질소 분위기 기체

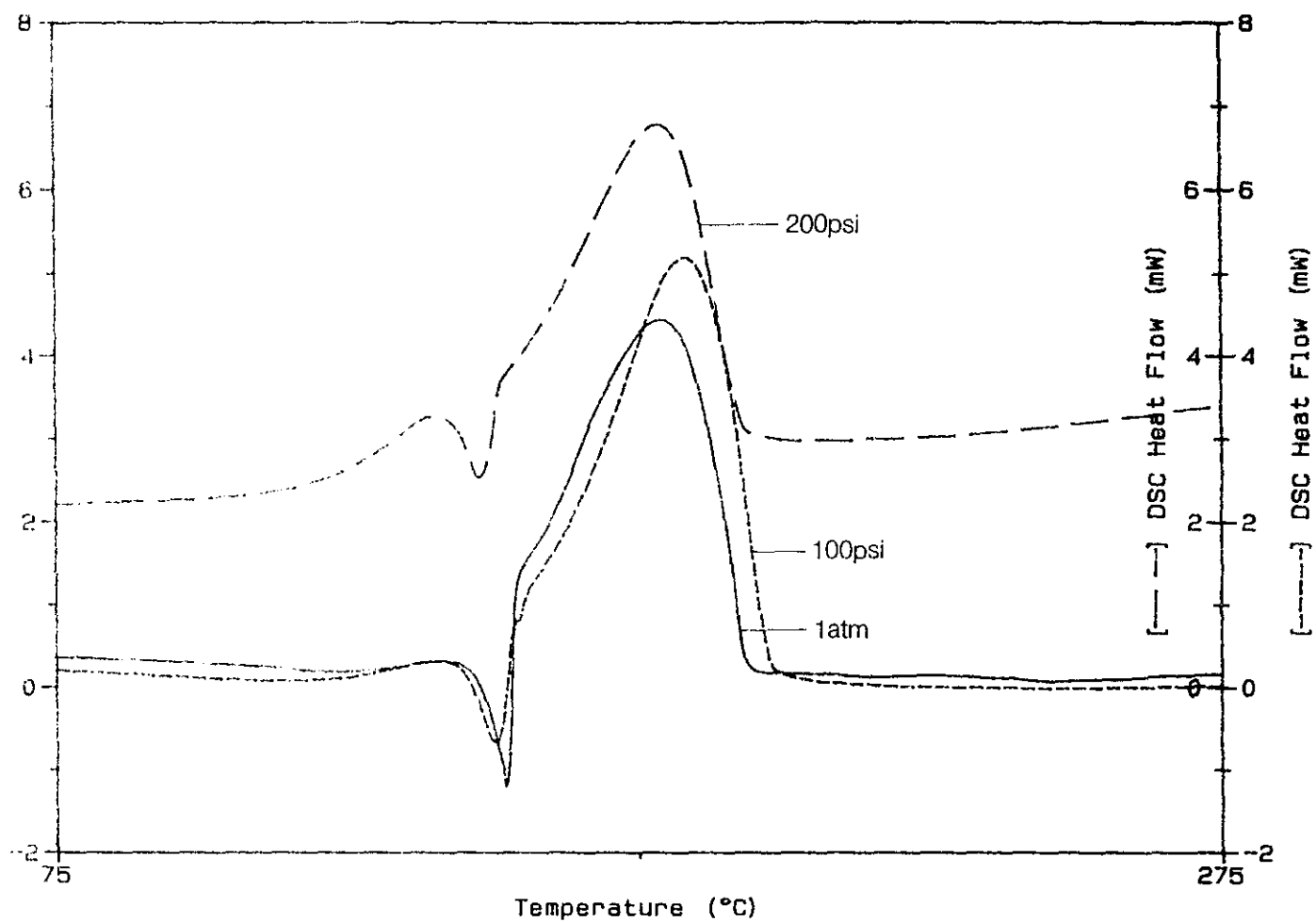
1) 압력변화 영향

[그림3-10]은 4-NPH를 PDSC를 이용하여 열분해 시켰을때, 분위기기체 질소 압력변화(대기압, 100, 200psi)에 대한 DSC곡선이다. 이때 승온속도는 10℃/min, 시료량은 1.8~2.2mg 이었다.

분위기기체가 질소일때, 4-NPH를 열분해 시키면 발열 피크는 주로 1개로 나타난다. 분위기기체 압력이 대기압일때, 153℃에서 발열이 시작되어 178℃에서 발열이 최고로 된다. 이 발열은 196℃에서



[그림 3-9] 4-NPH 열분해시 공기분위기하에서 시료량변화에 대한 DSC곡선



[그림 3-10] 4-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 분위기기체 압력 변화에 대한 DSC곡선

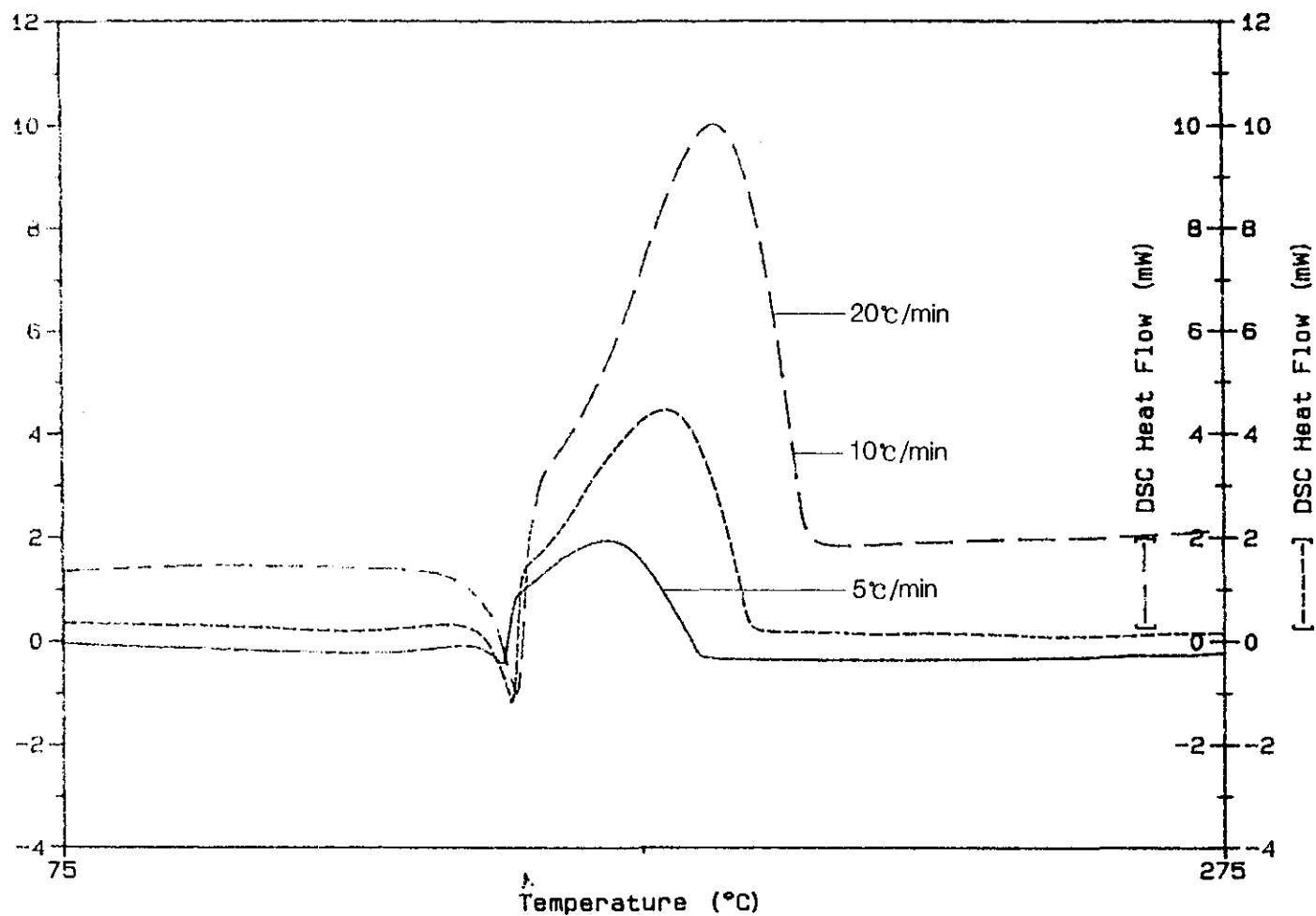
종료되며 이때의 발열량은 107cal/g이다. 질소 분위기기체의 압력이 100, 200 Psi로 증가하면 발열피크는 152, 149℃에서 개시되어 189, 178℃에서 최대에 이른다. 이 발열은 201, 195℃에서 종료되며, 이때의 발열량은 100, 71cal/g이다.

2) 승온속도 변화 영향

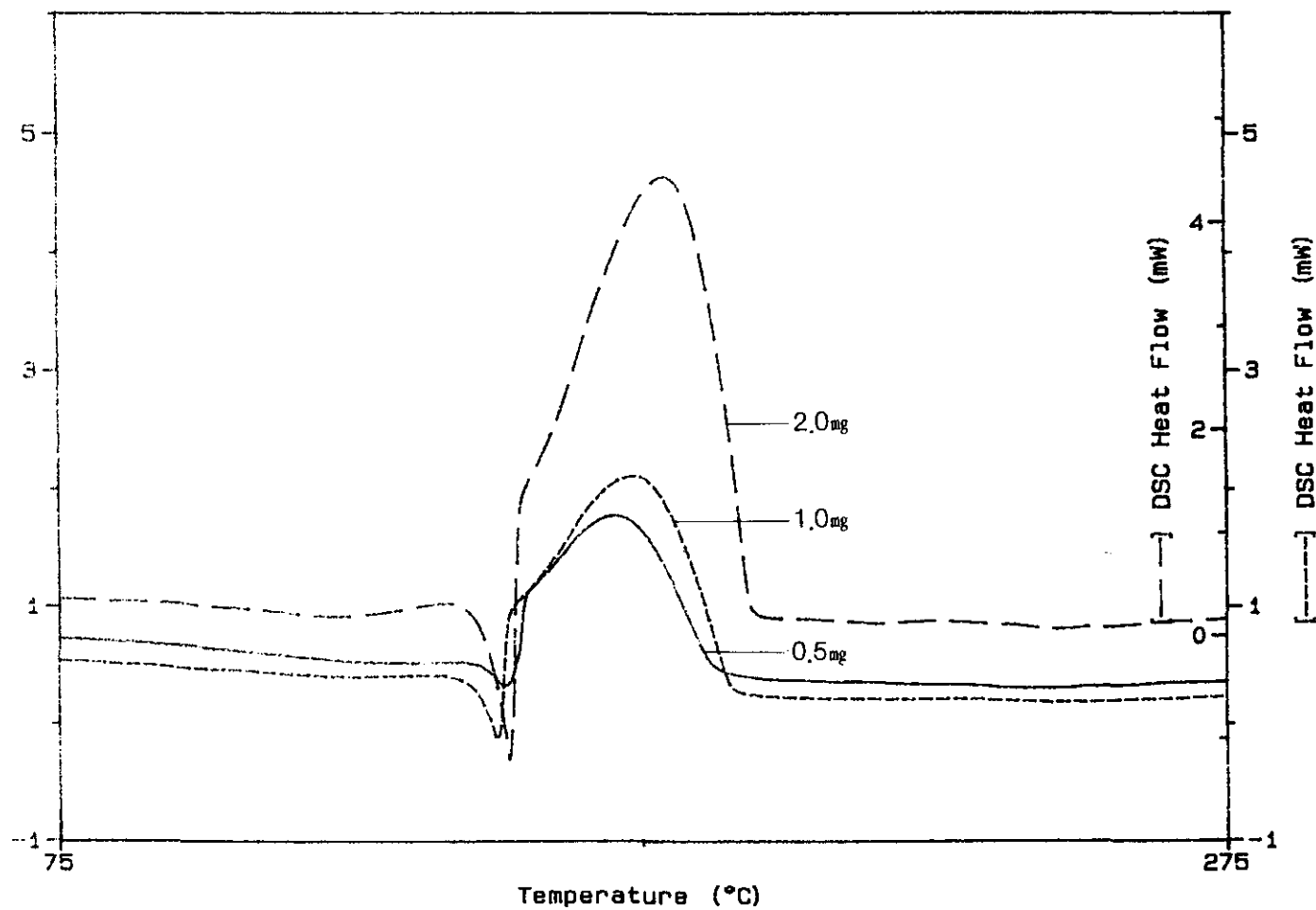
[그림3-11]은 4-NPH를 열분해 시킬때 질소 분위기기체의 압력이 대기압이고 시료량은 1.8~2.0mg일때, 승온속도(5, 10, 20℃/min)에 대한 DSC곡선이다. 4-NPH를 질소분위기 기체하에서 승온속도를 5℃/min로 하여 열분해 시켰을때 151℃에서 발열이 시작되어 169℃에서 발열이 최대가 되었으며 188℃에서 종료되었다. 이때 발열량은 79cal/g이었다. 승온속도를 10℃, 20℃/min으로 하여 4-NPH를 열분해 시켰을때, 각각 153, 154℃에서 발열이 시작되어 178, 187℃에서 발열이 최대에 이르렀다. 이 발열은 196, 206℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 각각 107, 350cal/g이었다.

3) 시료량변화 영향

[그림3-12]은 4-NPH를 열 분해 시켰을때 시료량변화(0.6, 0.97, 1.81mg)에 대한 DSC곡선이다. 이때 분위기 기체는 질소이고 압력은 대기압 이였으며, 승온속도는 10℃/min으로 하였다. 시료량은 0.6mg으로 하여 4-NPH를 열분해 시켰을때 154℃에서 발열이 시작되어 170℃에서 발열이 최대가 되었다. 또한 이 발열은 194℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 80cal/g이었다. 시료량은 0.97, 1.81mg으로 증가 되었을때, 발열은 151, 153℃에서 시작되어 173, 178℃에서 최대가 되었다. 이 발열은 194, 186℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 45, 107cal/g이었다.



[그림 3-11] 4-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 승온속도 변화에 대한 DSC곡선



[그림 3-12] 4-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 시료량 변화에 대한 DSC곡선

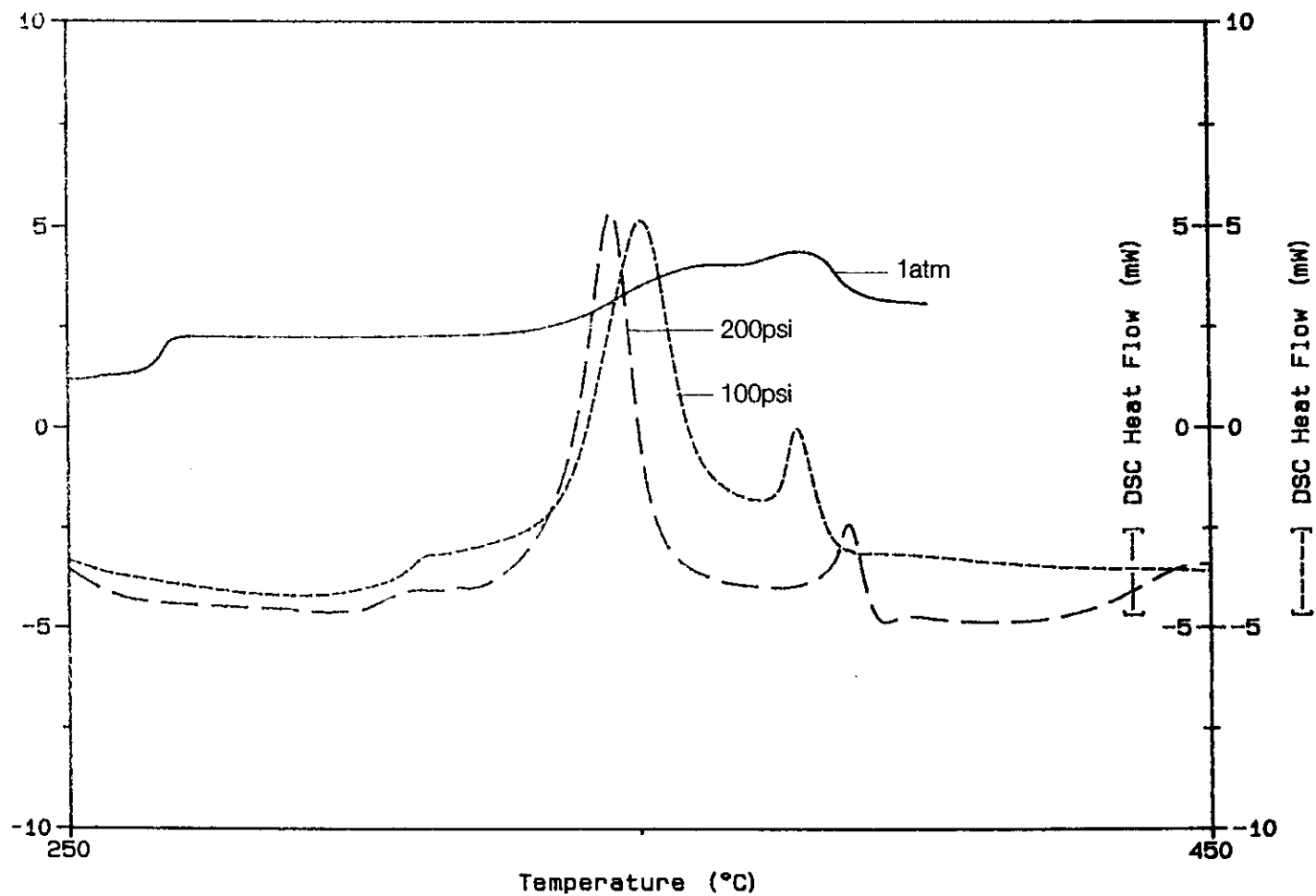
(3) Benzoyl hydrazine (BH)

BH는 갈색 고체로서 녹는점($m \cdot p$)이 $113 \sim 117^{\circ}\text{C}$ 이다. 이 시료에 대해 PDSC를 이용 열분해 시켰을때 분위기기체 (공기, 질소) 압력변화(대기압, 100, 200 psi)영향, 승온속도 (5, 10, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 변화영향 그리고 시료량 변화(0.5, 1.0, 2.0mg)영향에 대해서 각각 조사하였다. 이때 PDSC Cell은 개방상태 조건하에서 열분해 실험이 진행되었다.

(가) 공기분위기 기체

1) 압력변화 영향

[그림3-13]은 BH를 PDSC를 이용하여 열 분해 시켰을때, 분위기기체 공기의 압력변화(대기압, 100, 200psi)에 대한 DSC곡선이다. 이때 승온 속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이고 시료량은 1.90~2.2mg 이었다. 분위기 기체가 공기이고 압력이 대기압일때, 발열 피크는 2개로 나타나는데, 1차발열은 34.5°C 에서 시작되어 358°C 에서 발열이 최대가 되었다. 이 1차 발열은 370°C 에서 종료되었으며, 이때 발열량은 1.9cal/g 이었다. 2차 발열은 371°C 에 시작되어 381°C 에서 발열이 최대가 되었으며 385°C 에서 발열이 종료되었다. 이때 발열량은 4.4cal/g 이었다. 분위기 기체 공기의 압력은 100, 200psi로 하였을때 1차 발열은 각각 $337, 335^{\circ}\text{C}$ 에서 시작되어 $351, 345^{\circ}\text{C}$ 에서 최대가 되었다. 이 1차 발열은 $363, 356^{\circ}\text{C}$ 에서 종료 되었으며, 이때 발열량은 71, 73cal/g 이었다. 2차 발열은 $374, 383^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 시작되어 $380, 386^{\circ}\text{C}$ 에서 발열이 최대가 되었다. 2차 발열은 각각 $385, 392^{\circ}\text{C}$ 에서 종료되었으며, 이때 발열량은 7.0, 6.0cal/g 이었다.



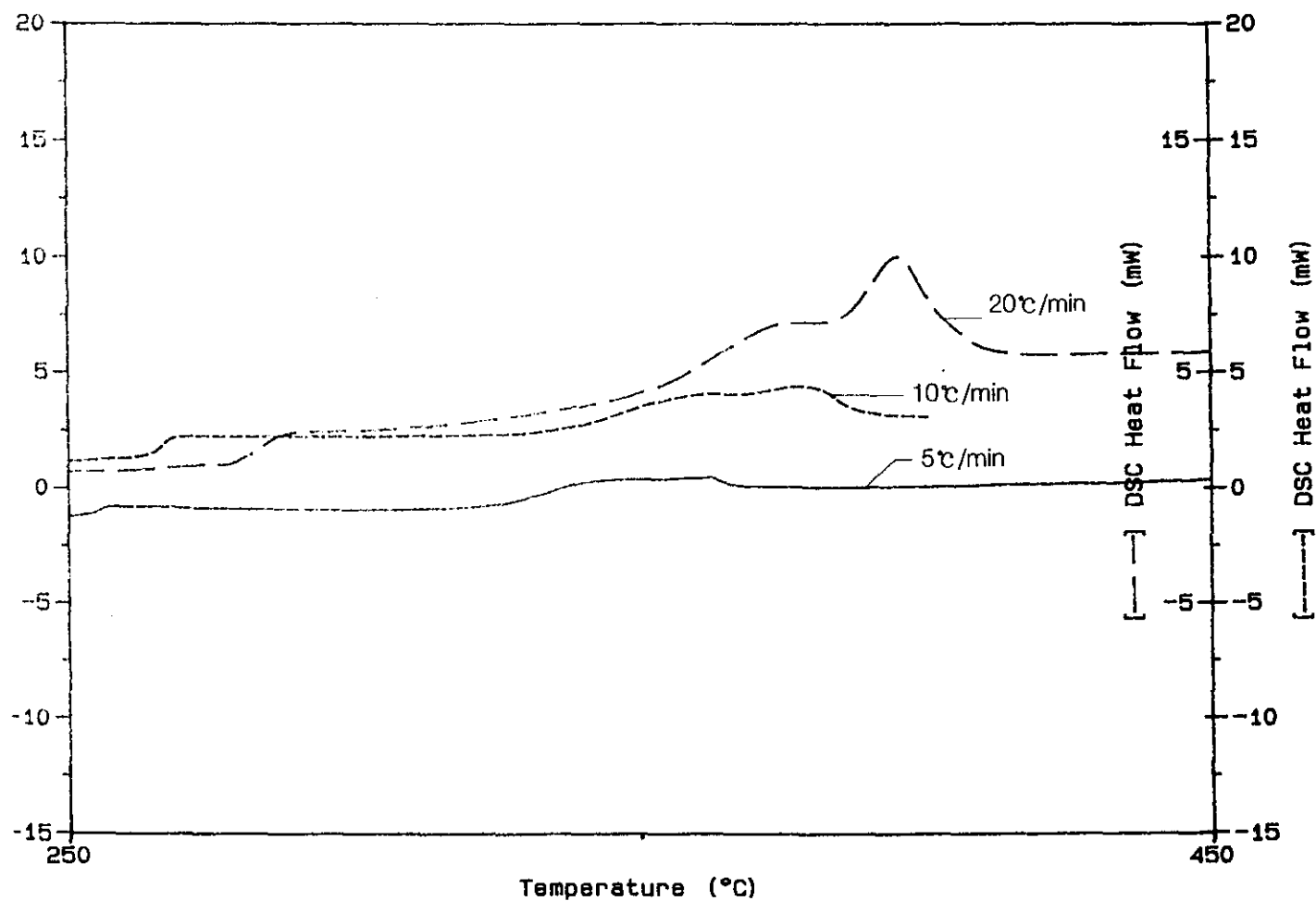
[그림 3-13] BH 열분해시 공기분위기기체 압력 변화에 대한 DSC곡선

2) 승온속도 변화 영향

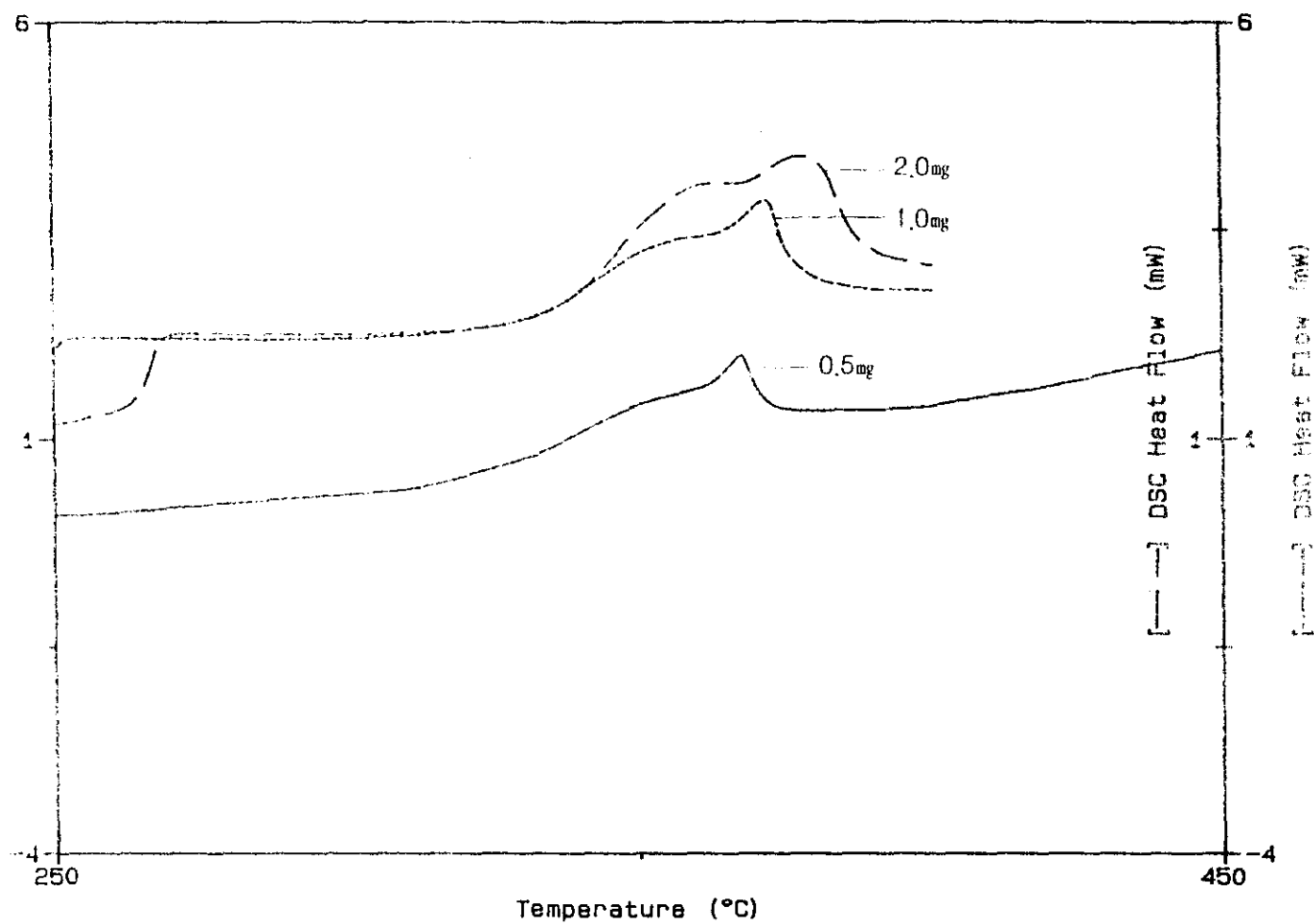
분위기 기체 압력을 대기압으로 하고 시료량은 1.9~2.2mg으로 하여 BH를 열분해 시켰을때, 승온속도 변화 (5, 10, 20℃/min)에 따른 DSC를 이용한 열분해 결과는 [그림3-14]와 같다. 승온속도가 5℃/min일때, 1차 발열은 329℃로 시작되었으며, 346℃에서 발열이 최대가 되었다. 이 1차 발열은 351℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 31cal/g 이었다. 2차 발열은 358℃에서 시작되어 363℃에서 발열이 최대가 되었다 이 2차 발열은 369℃에서 종료되었고, 이때 발열량은 1.9cal/g 이었다. 승온속도가 10℃/min일때 데이터가 얻지 못했으나, 승온속도가 20℃/min일 때, 1차 발열은 357℃에서 시작되어 373℃에서 발열이 최대가 되었다. 1차 발열은 382℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 3.9cal/g이었다. 2차 발열은 381℃에서 시작되어 395℃에서 최대가 되었으며 401℃에서 발열이 종료 되었다. 이때 발열량은 37cal/g 이었다.

3) 시료량 변화 영향

[그림3-15]는 분위기 공기 압력이 대기압이고 승온속도가 10℃/min일때 시료량 변화 (0.5, 1.1, 2.2mg)에 따른 DCS 곡선이다. 시료량이 0.5mg일때 357℃에서 발열이 시작되었고 368℃에서 발열이 최대가 되었다. 이 발열은 371℃에서 끝났으며, 이때 발열량은 30cal/g이었다. 시료량이 1.15mg, 2.22mg일때 발열은 355, 371℃에서 각각 시작되었으며 각각 372, 381℃에서 발열이 최대가 되었다. 이 발열은 380, 378℃에서 종료 되었으며, 이때 발열량은 26, 4.4cal/g이었다.



[그림 3-14] BH 열분해시 공기분위기기체 승온속도 변화에 대한 DSC곡선



[그림 3-15] BH 열분해시 공기분위기기체 하에서 시료량 변화에 대한 DSC곡선

(나) 질소분위기 기체

1) 압력변화 영향

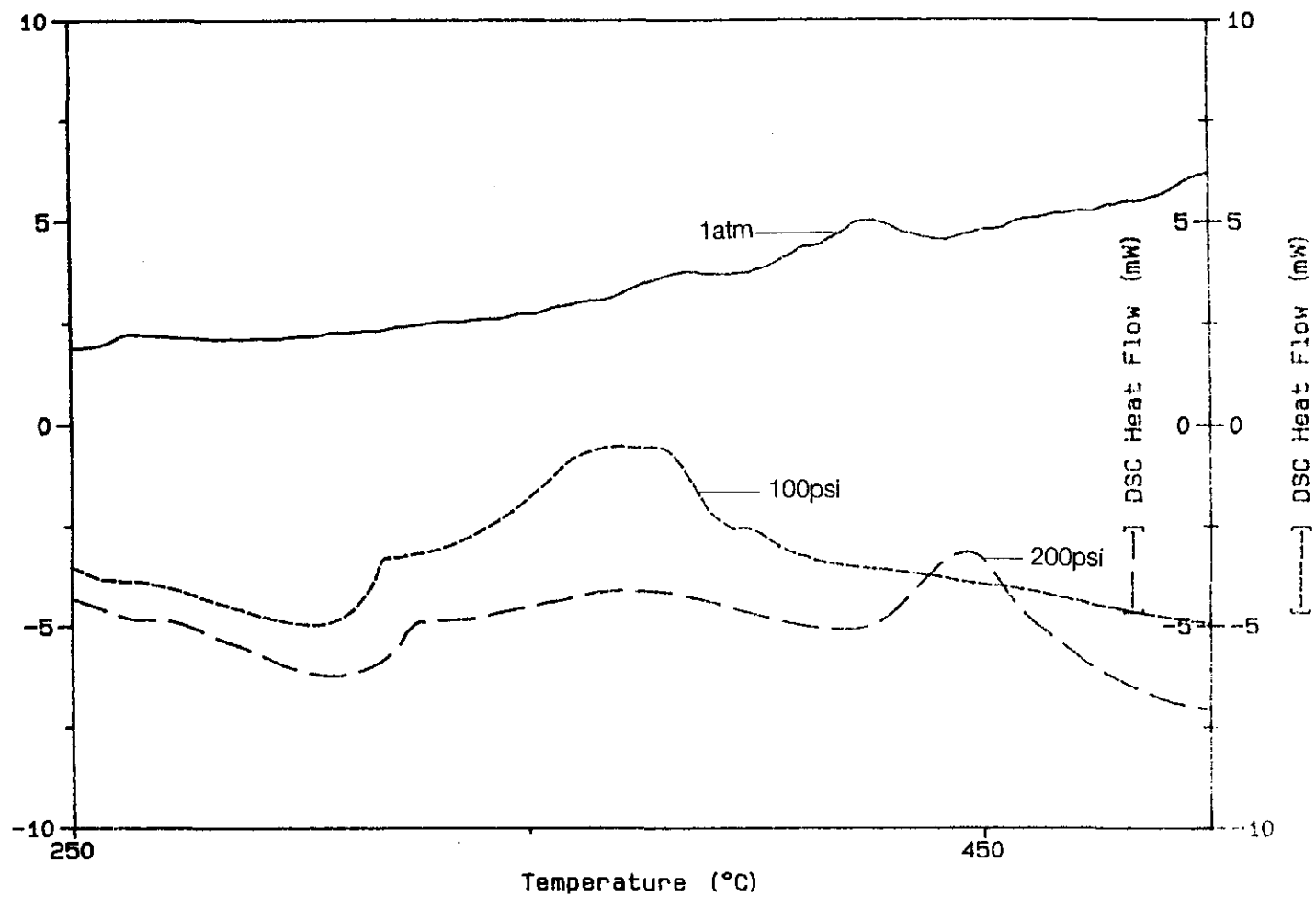
[그림3-16]은 분위기기체를 질소로 하고 분위기기체 압력을 대기압, 100, 200Psi로 변화 시켰을때의 DSC곡선이다. 이때 시료량은 2.0~2.2mg, 승온속도는 10℃/min 이었다. 분위기기체 압력이 대기압이고 시료량이 2.02mg, 승온속도 10℃/min 일때, 발열은 412℃에서 개시되어 424℃에서 발열이 최대가 되었으며, 434℃에서 발열이 종료되었다. 분위기기체 질소의 압력이 100, 200Psi로 되었을때 발열은 각각 339, 427℃에서 시작되었으며 474, 454℃에서 발열이 종료되었다. 이때 발열량은 58.0, 44.0 cal/g이었다.

2) 승온속도 영향

분위기기체 질소 압력은 대기압으로 하고 시료량은 2.0~2.2mg으로 하며 BH를 열 분해 시켰을때, 승온속도 변화 (5, 10, 20℃/min)에 대한 DSC결과는 다음과 같다. 승온속도가 5℃일때, 20℃일때 데이터는 얻지 못했다. 승온속도가 10℃/min일때 431℃에서 발열이 개시 되어 424℃에서 발열이 최대가 되었다. 413℃에서 발열이 종료 되었으며, 이때 발열량은 11cal/g이었다.

3) 시료량 변화 영향

분위기기체 질소 압력을 대기압으로 하고, 승온속도를 10℃/min으로 하였을 때 시료량 변화에 대한 DSC결과는 아래와 같다. 시료량을 0.53mg으로 하였을때 356℃에서 발열이 시작되어 372℃에서 발열이 최대가 되었다. 이 발열은 339℃에서 종료되었으며, 이때 발열량은 63cal/g이었다. 시료량은 1.06, 2.02mg으로



[그림 3-16] BH 열분해시 질소분위기기체 압력 변화에 대한 DSC곡선

하였을때, 발열은 각각 366, 412℃에서 개시 되었으며, 389, 430℃에서 각각 발열이 종료되었다. 이때 발열량은 80.11cal/g이었다.

나. TG에 의한 위험성 평가

2-NPH, 4-NPH, BH에 대해서 분위기기체(공기, 질소), 시료량 변화(5, 10, 20mg)및 승온속도 변화(5, 10, 20℃/min)에 따른 분해 개시온도, 분해 종료온도, 분해율에 대해 각각 조사하였다.

이때 TG Cell은 백금 (Pt)이었으며, 표준시료는 산화 알루미늄 (Al_2O_3)이었다.

(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)

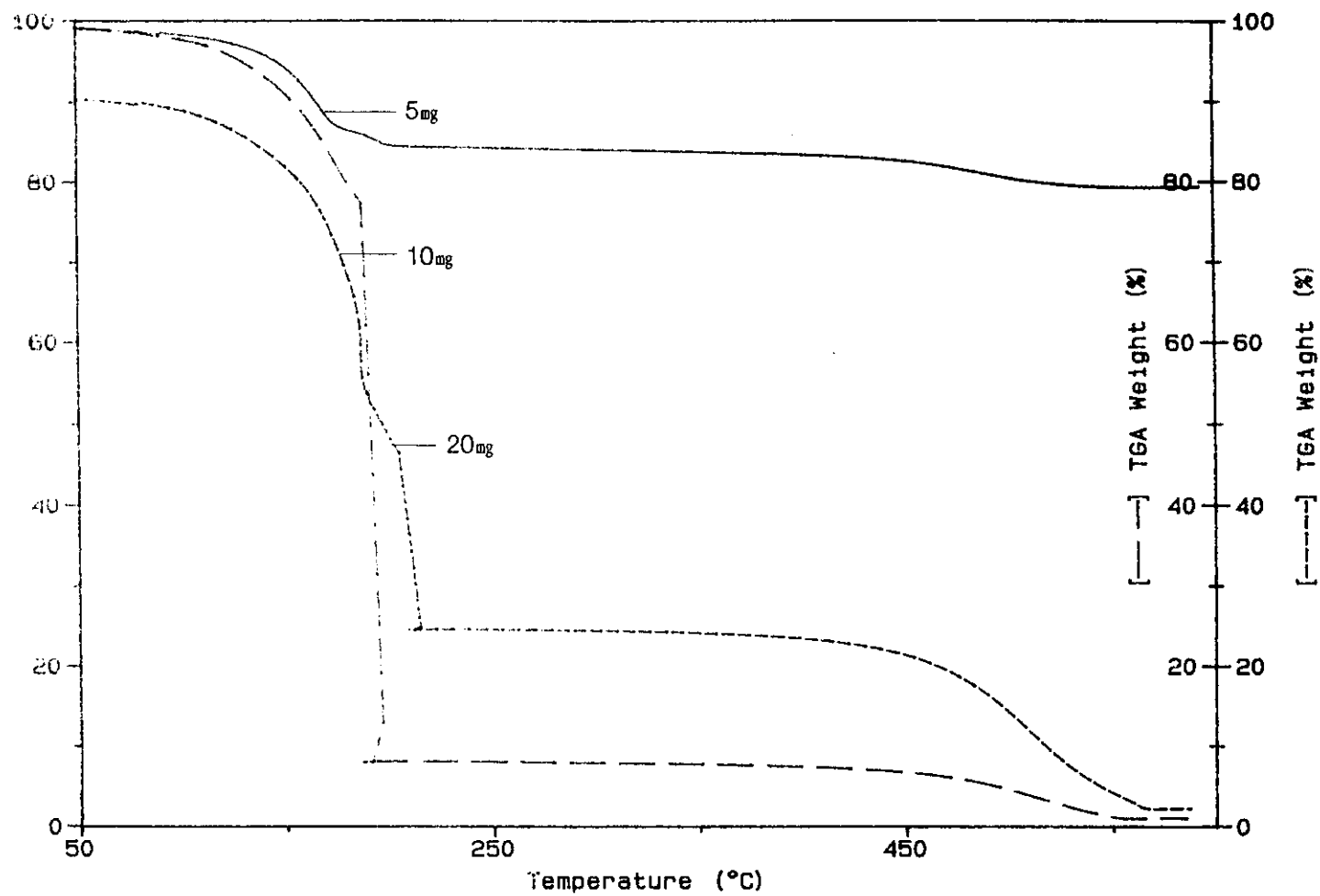
(가) 공기 분위기 기체

1) 시료량 변화 영향

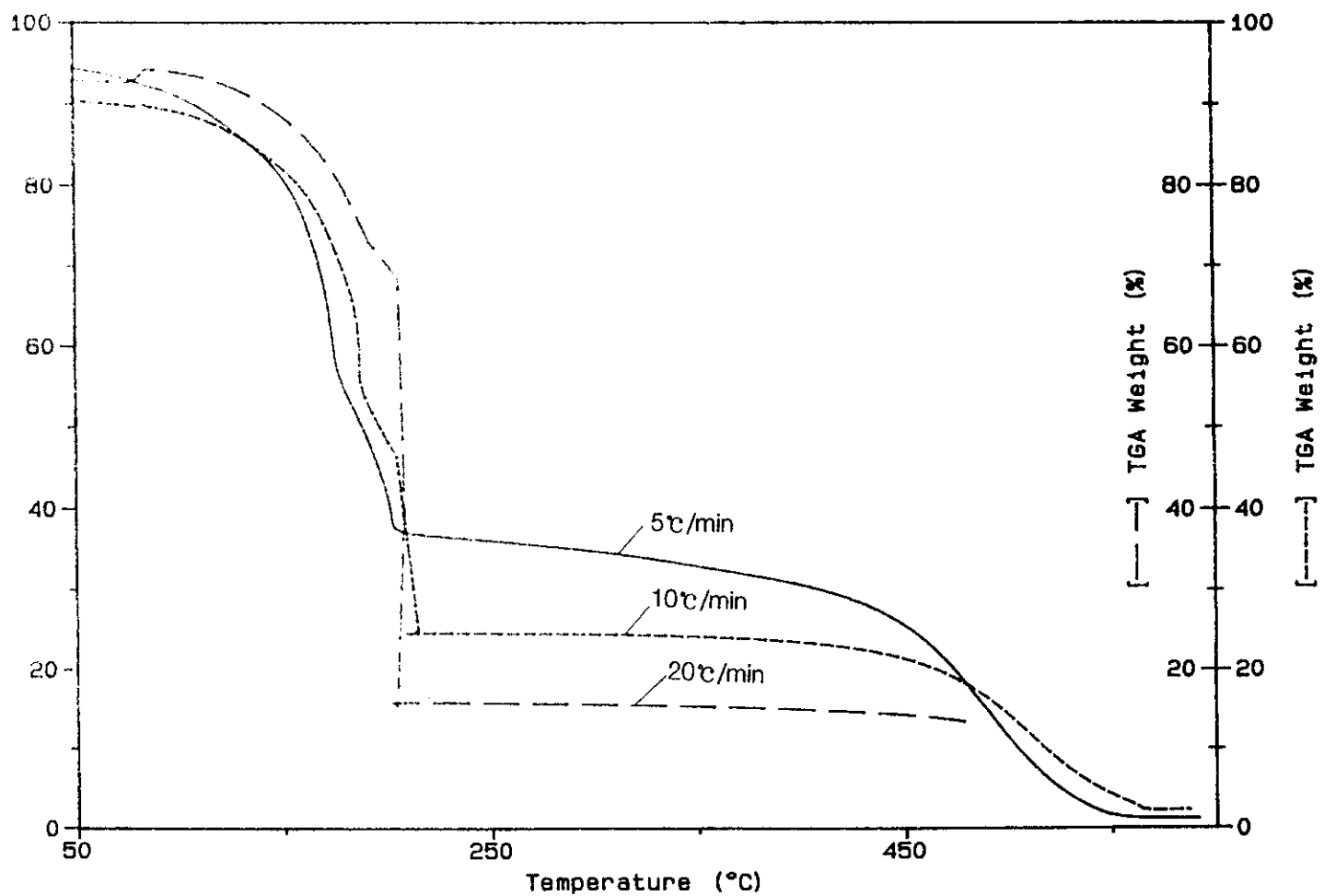
[그림3-17]은 분위기기체가 공기일때, 시료량 변화(6.6~18.4 mg)에 대한 TG실험결과이다. 시료량이 6.1mg일때 두 단계로 분해가 일어나는데, 첫번째 분해는 60℃에서 분해가 시작되어 189℃까지 일어났고 분해율은 50% 였다. 2번째 분해는 189℃에서 212℃ 사이에서 일어났는데, 이때 전체 분해율은 62% 였다. 시료량이 11.69, 18.39mg으로 증가되면 분해 개시 온도는 62, 69℃로 증가 된다. 1차 분해는 188, 200까지 진행되며 분해율은 30% 였다. 200, 215℃이후 2차 분해가 약 560℃까지 서서히 진행되어 총 분해율은 90~100%에 이른다.

2) 승온속도 변화 영향

[그림3-18]는 승온속도를 5℃/min, 시료량 10.28mg으로 하여



[그림 3-17] 2-NPH 열분해시 공기분위기기체 하에서 시료량 변화에 대한 TG곡선



[그림 3-18] 2-NPH 열분해시 공기분위기기체 하에서 승온속도 변화에 대한 TG곡선

실험한 TG결과 이다. 60℃에서 분해가 개시되어 177℃일때 45%분해가 진행되었으며, 이후 서서히 분해가 556℃ 까지 진행되며 전체 분해율은 100%에 이르렀다. 승온속도를 10℃, 20℃/min으로 증가시켰을때, 분해 개시 온도는 각각 62, 97℃ 였으며 이 분해는 약 215, 214℃까지 75, 45%의 분해율을 보였다. 2차 분해는 215℃에서 시작되어 560℃까지 분해율 85~90℃까지 분해가 진행되었다.

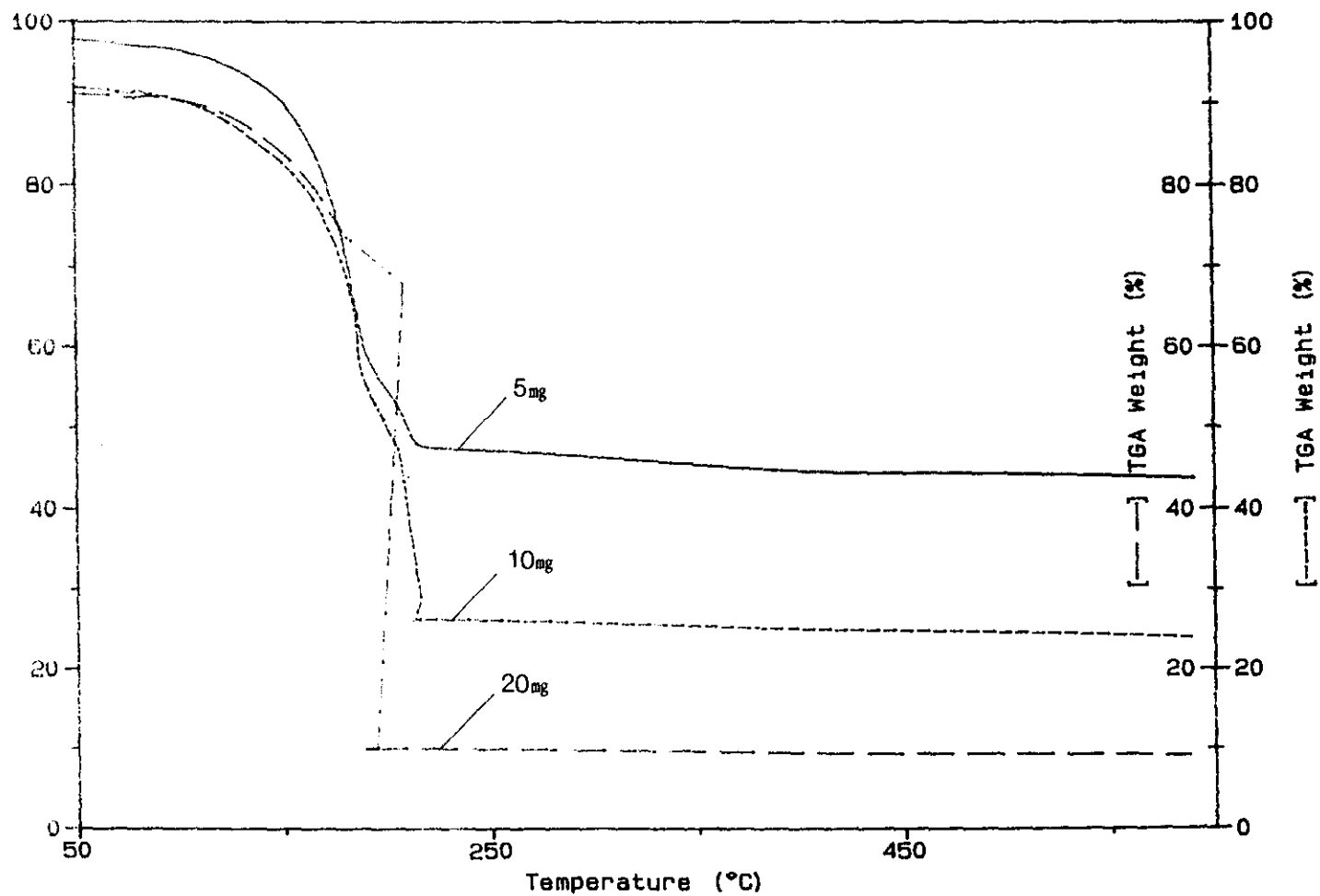
(나) 질소 분위기 기체

1) 시료량 변화 영향

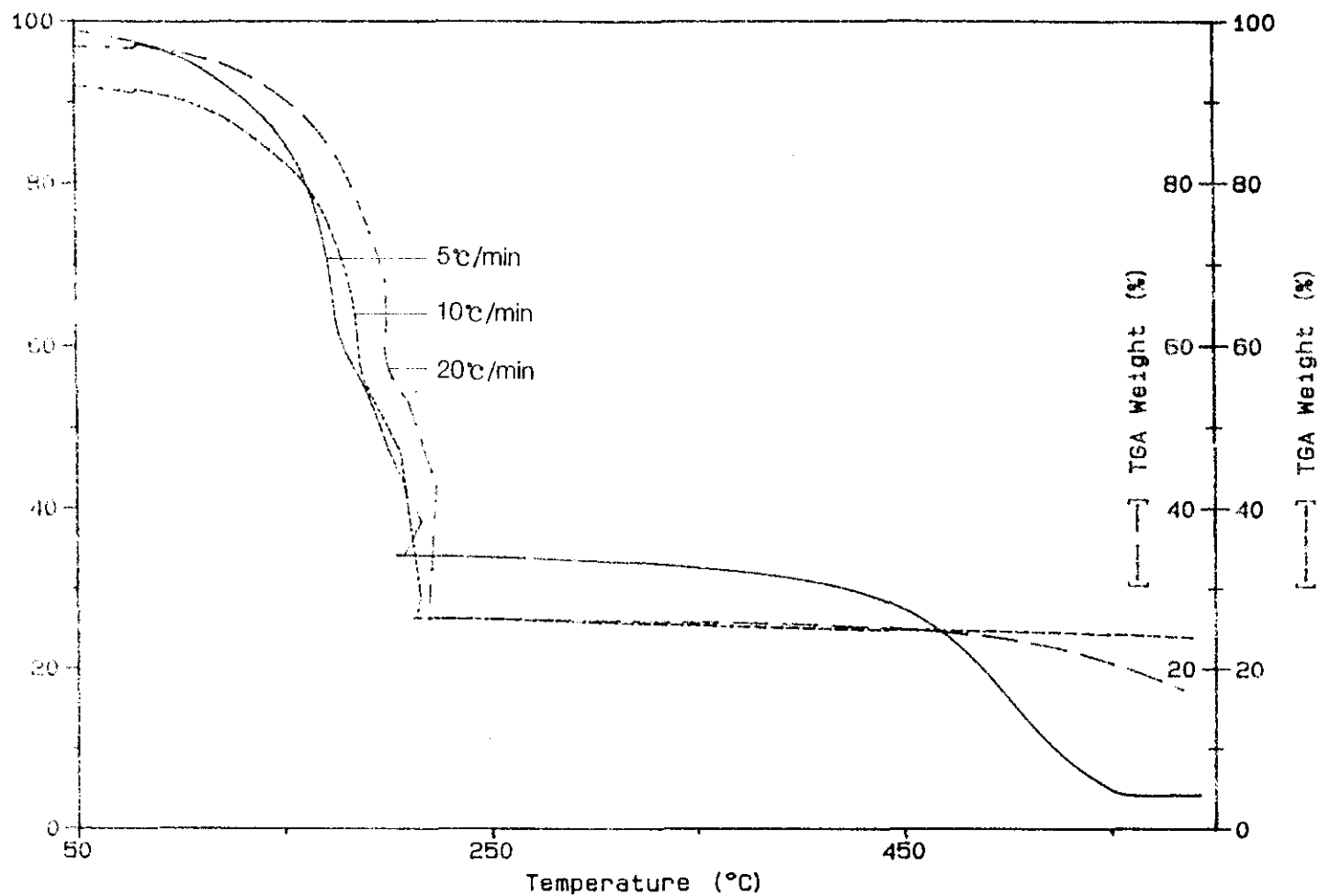
질소분위기기체 하에서 시료량은 5.40, 9.58, 20.03mg으로 변화시켰을때 TG곡선은 [그림3-19]와 같다. 시료량이 5.40mg 일때, 1차 분해는 61℃에서 시작되어 194℃까지 약 45%가 진행되었다. 2차 분해는 194℃에서 559℃로 서서히 진행되어 55% 정도 진행되었다. 시료량이 9.58, 20.03mg으로 증가하면, 1차 분해는 62, 68℃에서 시작되어 194, 208℃까지 진행되었으며, 이때 분해율은 45, 30%정도였다. 2차 분해는 이후 서서히 진행되었다.

2) 승온속도 변화 영향

질소분위기기체 하에서 시료량은 9.6~11.2mg하고 승온 속도를 5, 10, 20℃/min으로 하였을때 TG곡선은 [그림3-20]과 같다. 승온속도가 5℃/min일때, 1차 분해는 63℃에서 시작되어 213℃까지 진행되어 68%가 분해 되었다. 이후 557℃까지 분해가 서서히 일어나 전체 92%가 분해 되었다. 승온속도가 10℃, 20℃/min 일때 62, 66℃에서 분해가 시작되어 213, 220℃까지 1차 분해가 68, 75% 진행되었다. 2차 분해는 서서히진행되어 558, 58℃에서 분해율 92, 80%를 나타내었다.



[그림 3-19] 2-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 시료량 변화에 대한 TG곡선



[그림 3-20] 2-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 승온속도 변화에 대한 TG곡선

(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)

(가) 공기분위기 기체

1) 시료량변화 영향

공기분위기 기체의 압력을 대기압으로 하고 승온속도를 10℃/min으로 하여 4-NPH를 TG를 이용 분해 시키었을때 [그림3-21], 시료량이 4.39mg인 경우 분해는 97℃에서 시작 되어 299℃에서 85%의 분해율을 나타낸다. 이후 서서히 분해가 진행되어 520℃에서 80%의 분해가 일어났다. 시료량을 10.33, 19.89mg으로 하여 TG 분해 시키었을때 95, 94℃에서 분해가 시작되어 184, 200℃에서 각각의 50%의 분해율을 나타내었다. 이후 분해가 서서히 일어나 각각 482, 532℃에서 분해율 85%를 나타내었다.

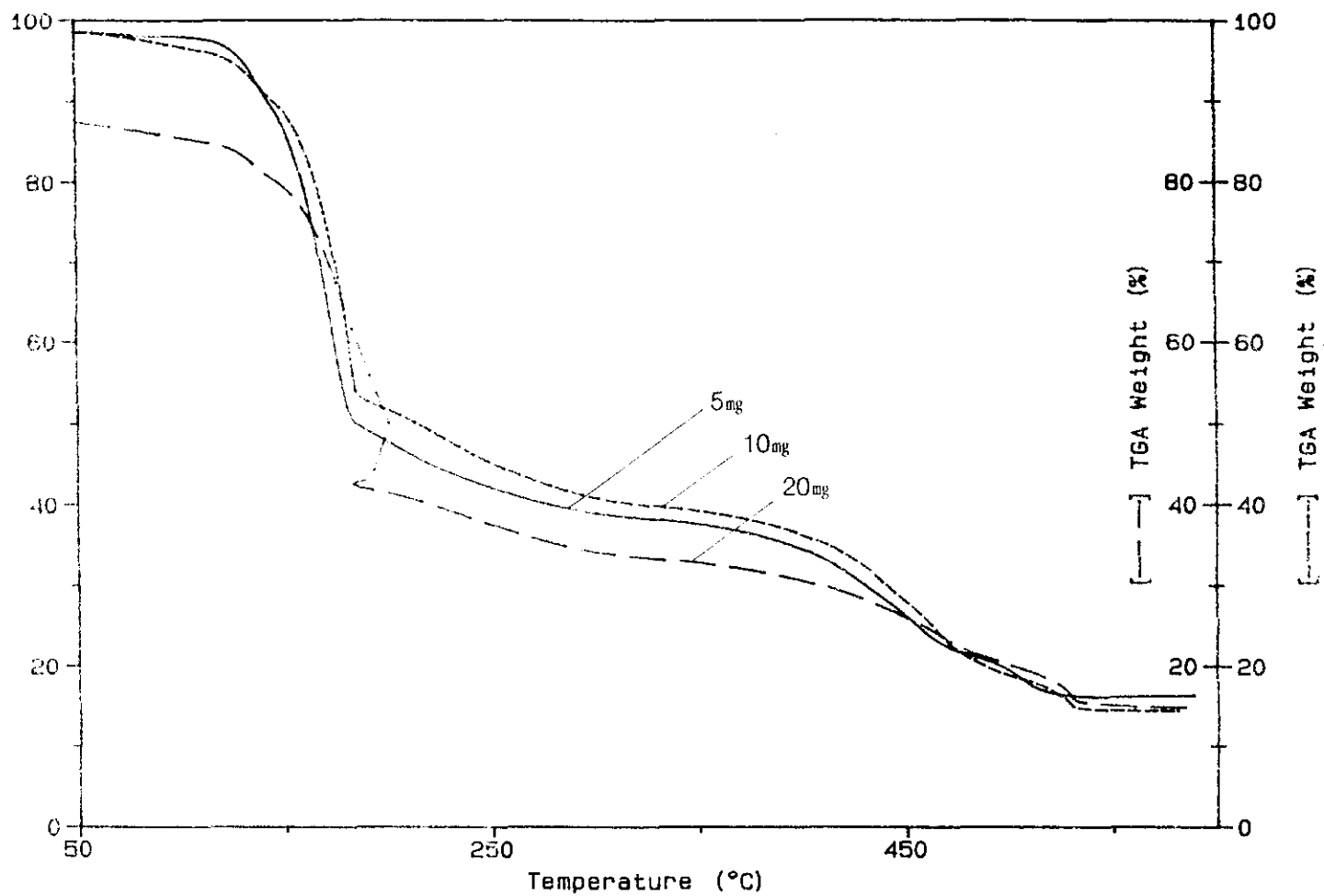
2) 승온속도 변화 영향

분위기기체 공기의 압력은 대기압으로 하고 시료량을 8.5~10.6mg하여 4-NPH를 TG분해 시켰을때, 승온속도 변화(5, 10, 20℃/min)에 따른 TG곡선이 [그림3-22]에 나타나 있다. 승온속도가 5℃/min일때, 96℃에서 분해가 시작되어 219℃까지 70%가 진행되었고, 이후 499℃까지 분해가 서서히 진행되어 90%의 분해율을 나타내었다. 승온속도가 10℃, 20℃/min으로 되었을때, 분해는 95, 100℃에서 TG분해가 시작되었으며 184, 196℃ 각각 분해율 50, 55%을 나타내었다. 이후 분해는 서서히 일어나 483, 565℃에서 각각 85%의 분해율을 나타내었다.

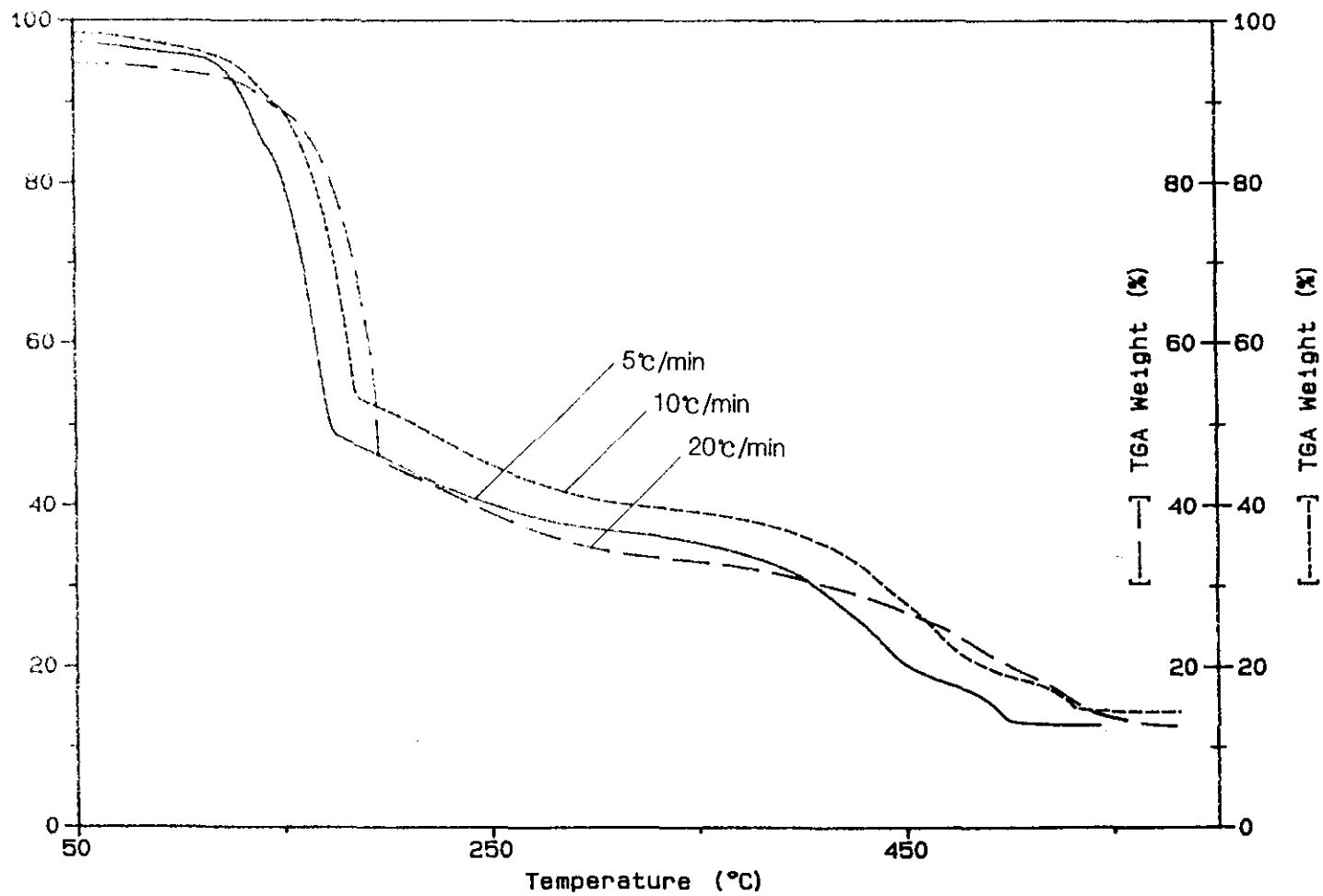
(나) 질소분위기기체

1) 시료량 변화 영향

질소 분위기 기체의 압력을 대기압으로 하고 승온속도를 10℃/min



[그림 3-21] 4-NPH 열분해시 공기분위기기체 하에서 시료량 변화에 대한 TG곡선



[그림 3-22] 4-NPH 열분해시 공기분위기가체 하에서 승온속도 변화에 대한 TG곡선

으로 하여 4-NPH를 TG분해 시켰을때 [그림3-23], 시료량이 5.16mg인 경우, 86℃에서 발열이 개시되어 185℃에서 42%의 분해율을 나타내었다. 이후 분해가 서서히 증가해서 562℃에서 분해율 75%을 나타냈다. 시료량은 9.87, 17.64mg으로 증가 시켰을 때, 분해개시 온도는 81.83℃였으며 193℃에서 각각 분해율은 40, 60%의 분해율을 나타내었다.

2) 승온속도 변화 영향

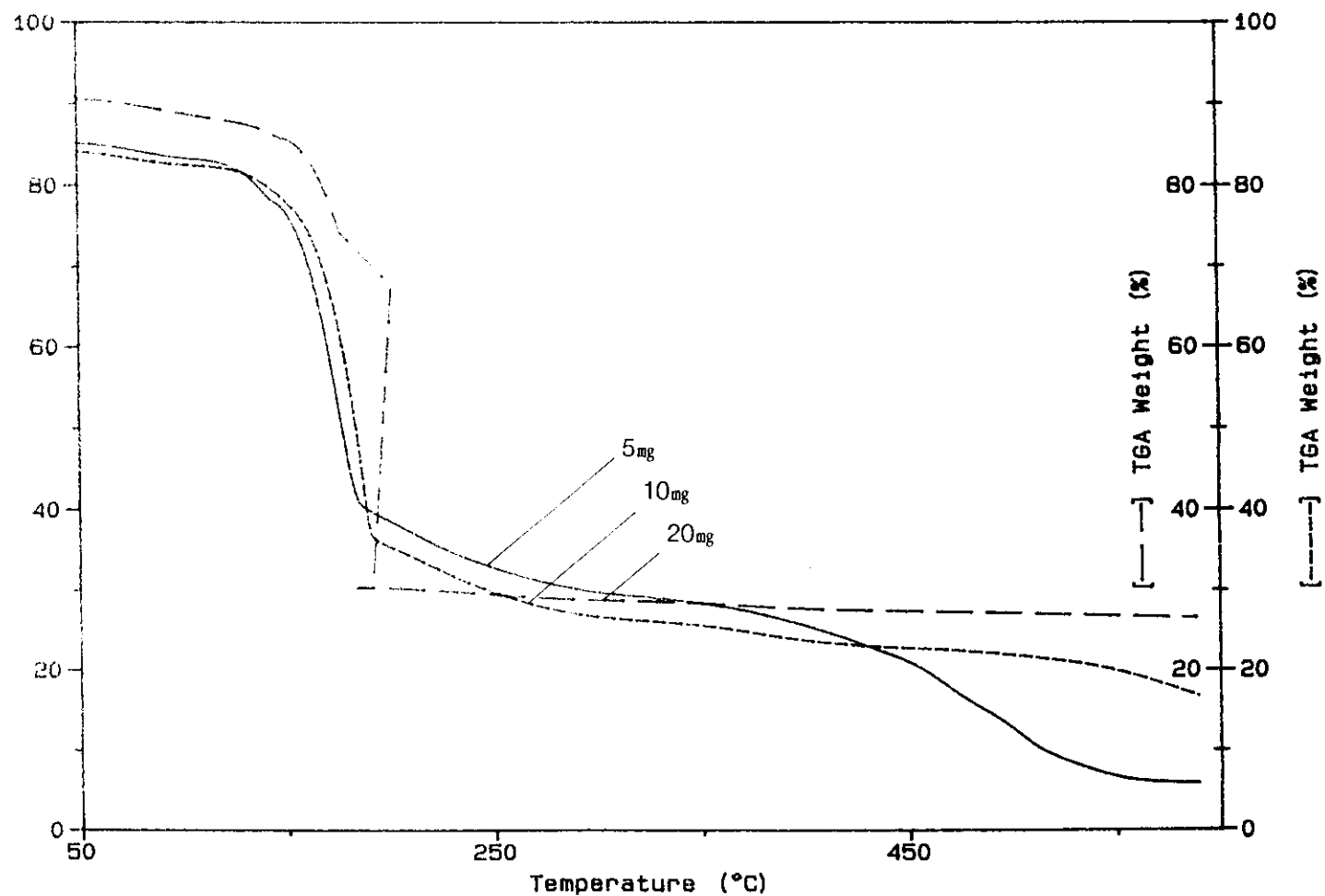
질소분위기체 압력은 대기압으로 하고 시료량을 9.87~10.95mg으로 하여 4-NPH를 승온속도를 변화 (5, 10, 20℃/min)시키면서 TG분해 시켰을때 TG곡선은[그림3-24]와 같다. 승온속도가 5℃/min일때 발열은 83℃에서 분해가 개시되어 181℃에서 52%분해율을 나타내고, 이후 서서히 증가되어 512℃에서 65%를 나타냈다. 승온속도가 10℃, 20℃/min 일때, 분해는 81, 87℃에서 시작되어 193,197℃에서 분해율 40, 55%를 나타내었다. 이후 분해는 서서히 일어나 592, 568℃에서 각각 분해율 60, 70%를 나타내었다.

(3) Benzoyl hydrazin (BH)

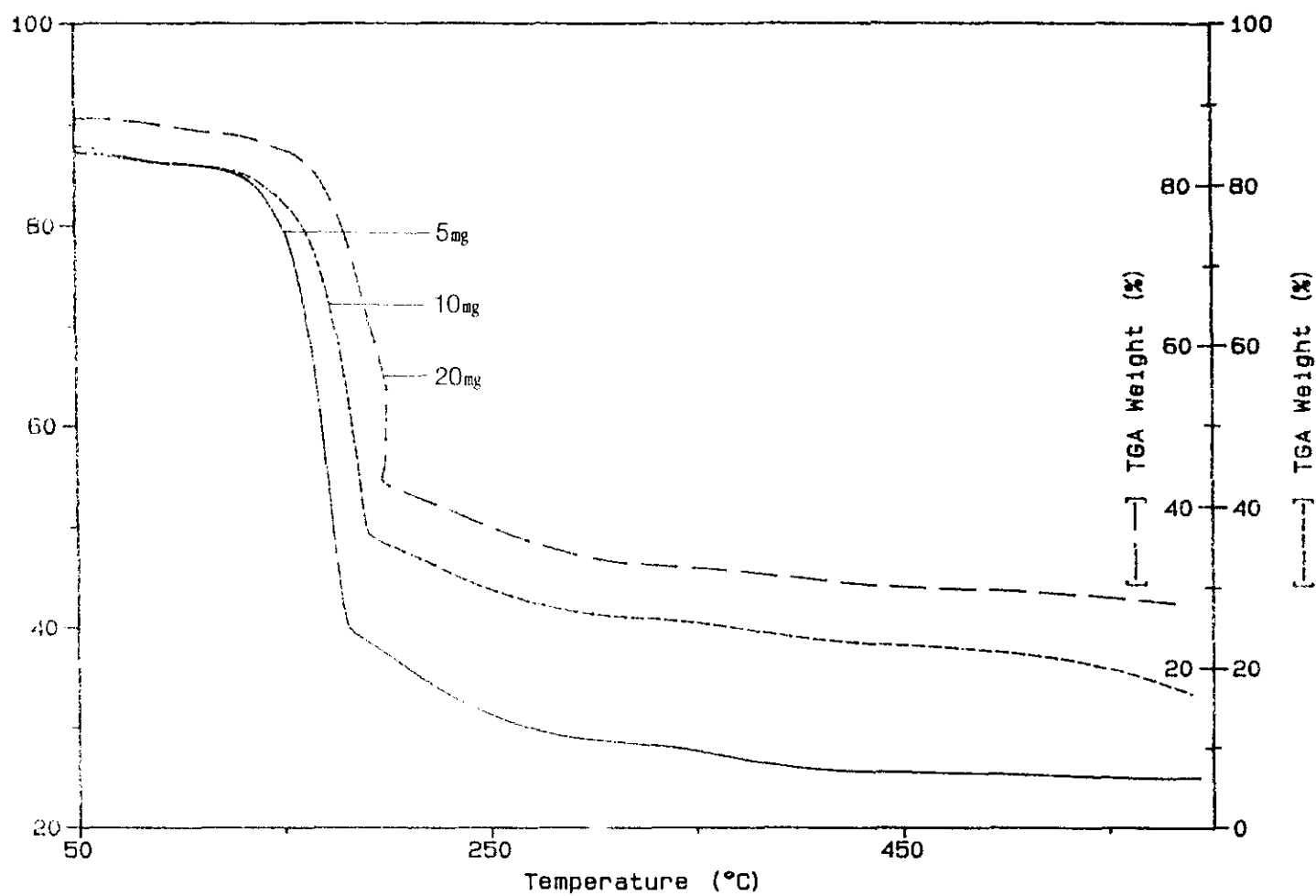
(가) 공기분위기기체

1) 시료량 변화 영향

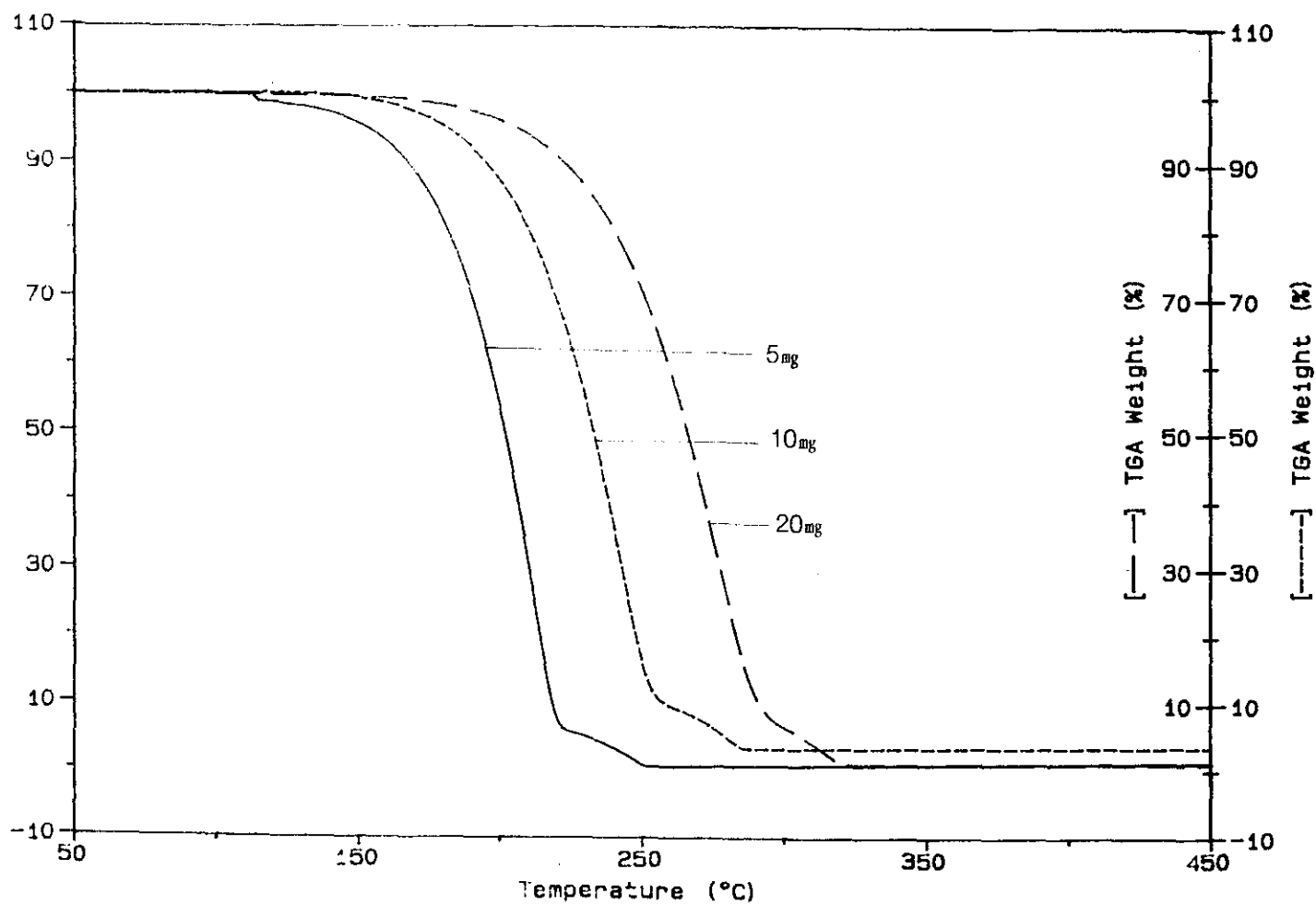
BH를 공기분위기기체 압력을 대기압으로 하고 승온속도를 10℃/min으로 하여 TG분해 시키었을때, 시료량변화(5.82~21.32 mg)에 대한 TG분해 곡선이 [그림3-25]에 나타나있다. 시료량이 5.82mg일때 143℃에서 분해가 시작되어 240℃에서 90을 나타내었고 265℃에서 100% 분해가 진행되었다, 시료량이 11.48mg



[그림 3-23] 4-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 시료량 변화에 대한 TG곡선



[그림 3-24] 4-NPH 열분해시 질소분위기기체 하에서 승온속도 변화에 대한 TG곡선



[그림 3-25] BH 열분해시 공기분위기기체 하에서 시료량 변화에 대한 TG곡선

인 경우, 149℃에서 분해가 시작되어 255℃에서 분해가 90% 진행되었고 284℃에서 100% 분해가 완료되었다. 시료량이 21.32mg 인 경우, 155℃에서 분해가 시작되어 273℃에서 90% 분해가 진행되었고 299℃에서 100% 진행되었다.

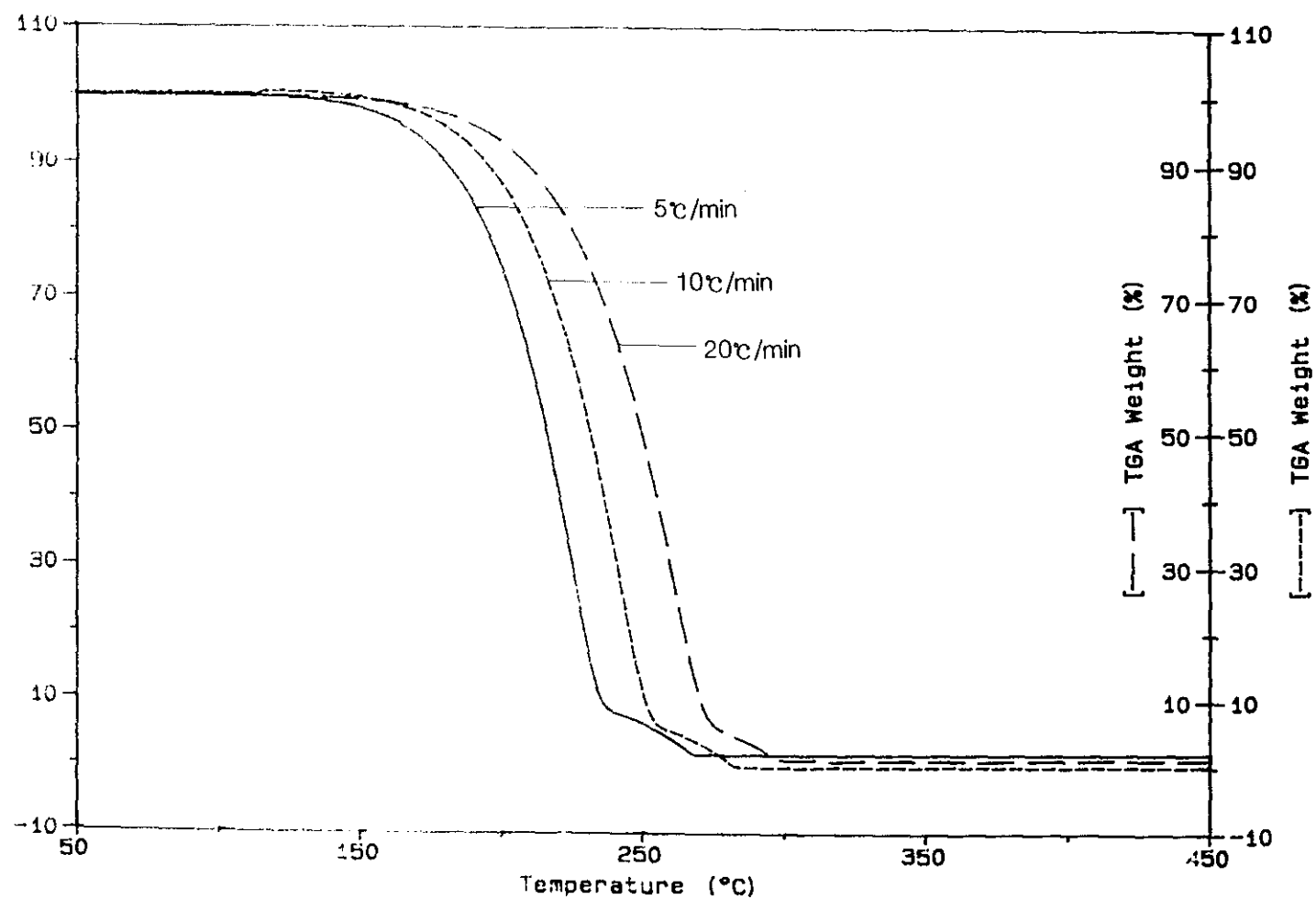
2) 승온속도 변화 영향

BH를 분위기기체 공기압력을 대기압으로 하고 시료량을 10.8~11.5 mg으로 하여 TG분해 시켰을때, 승온속도 변화(5, 10, 20℃/min)에 따른 TG곡선이 [그림3-26]에 나타나있다. 승온속도가 5℃일때 137℃에서 분해가 일어나기 시작하여 238℃에서 분해율 90%을 나타내었고 268℃에서 100% 분해가 진행 완료되었다. 승온속도가 10℃/min일때 분해는 149℃에서 시작되어 255℃에서 분해가 90%진행되었고 284℃에서 100% 분해가 진행완료 되었다. 승온속도가 20℃/min일때 144℃에서 분해가 시작되어 276℃에서 90%분해가 진행되었으며 298℃에서 100% 변화가 진행 완료 되었다.

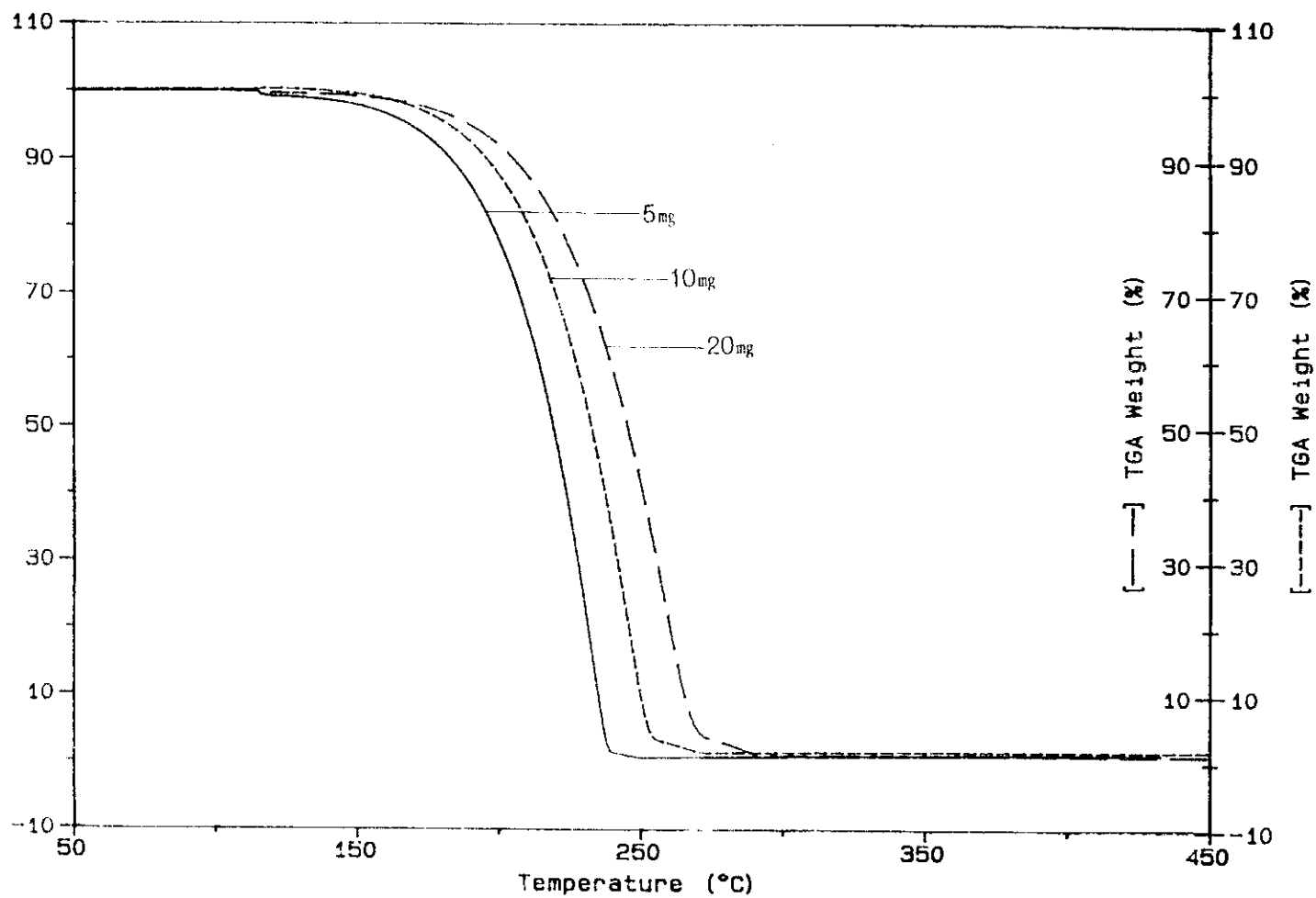
(나) 질소 분위기 기체

1) 시료량 변화 영향

질소 분위기기체 압력은 대기압으로 하고 승온속도를 10℃/min으로 하여 TG분해 시켰을때, 시료량 변화 (6.25~21.31mg)에 따른 TG곡선이 [그림3-27]에 나타나있다. 시료량이 6.25mg이고 승온속도가 10℃/min일때, BH는 131℃에서 분해가 시작되어 239℃에서 100% 분해가 완료 되었다. 시료량이 11.17mg인 경우 136℃에서 분해가 시작되어 254℃에서 95%분해가 진행되었으며, 270℃에서 100% 분해가 진행 완료되었다. 시료량이 21.31mg 인경우 157℃에서 분해가 시작되어 270℃에서 95% 분해가 완료되었으며 298℃에서 분해가 진행 완료 되었다.



[그림 3-26] BH 열분해시 공기분위기기체 하에서 승온속도 변화에 대한 TG곡선



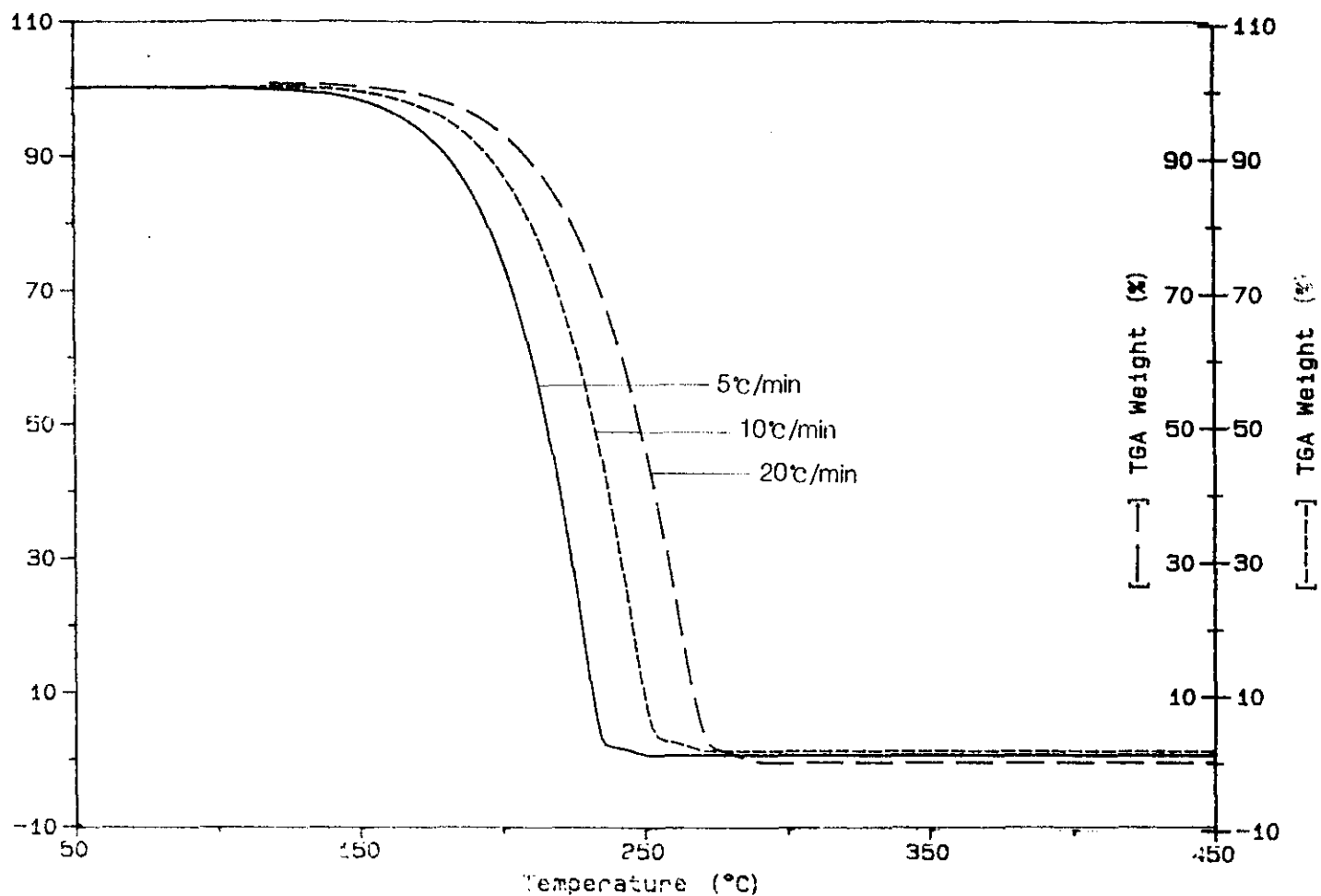
[그림 3-27] BH 열분해시 질소분위기기체 하에서 시료량 변화에 대한 TG곡선

2) 승온속도 변화

시료량은 11.2~11.5mg 으로 하고 분위기기체 압력을 대기압으로 하여 BH를 TG분해시키었을때, 승온속도 변화에 따른 TG분해 곡선이[그림3-28]에 나타나 있다. 승온속도가 5℃/min일때 144℃에서 TG분해가 시작되어 235℃에서 95% 분해가 진행되었으며 245℃에서 100% 진행 완료되었다. 승온속도가 10℃/min일때 149℃에서 분해가 시작되어 255℃에서 분해가 90% 진행 되었으며 284℃에서 분해가 100% 완료 되었다. 승온속도가 20℃/min 일 경우 157℃에서 분해가 시작되어 272℃에서 95% 진행 되었고 289℃에서 100%분해가 진행 되었다.

다. ARC에 의한 위험성 평가

하이드라진 유도체인 2-NPH, 4-NPH, BH에 대해서 공기분위기기체 (대기압)하에서, 시료량은 (1.0g)으로 하고 slope sensitivity를 변화 (0.01, 0.02℃/min)시키어 가면서 열 가속속도 열량계(ARC)를 이용 단열상태하에서 열 분해 시키었다. 측정된 파라메타는 단열상태에서의 발열개시온도, 최대반응속도(자기발열이 최대가 되는 속도 에서의 온도), 최대 자기 발열속도, 최대반응속도 에서의 압력, 압력 상승속도, 발열개시 부터 최대 반응속도에 이르기까지의 시간 (tmr.), 최종 단열온도 및 단열온도 상승등에 대해 각각 측정하였다. ARC용기(bomb)는 티타늄(titanium,Ti)과 Hastolloy-C bomb을 사용하였다. 본 연구에 사용된 ARC는 분해되는 시료의 온도를 용기(bomb)에 열전대(T/C)를 부착하여 측정 할 수 있게 되어있다. 이와 같은 한계점을 극복하기 위해서 열 보정계수 ϕ 가 도입 되었다.



[그림 3-28] BH 열분해시 질소분위기기체 하에서 승온속도 변화에 대한 TG곡선

ϕ 는 아래와 같이 표시된다.

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s}$$

여기에서 M_s : 시료의 무게(g)

C_s : 시료의 평균비열(cal/g)

M_b : 용기(Bomb)의 무게(g)

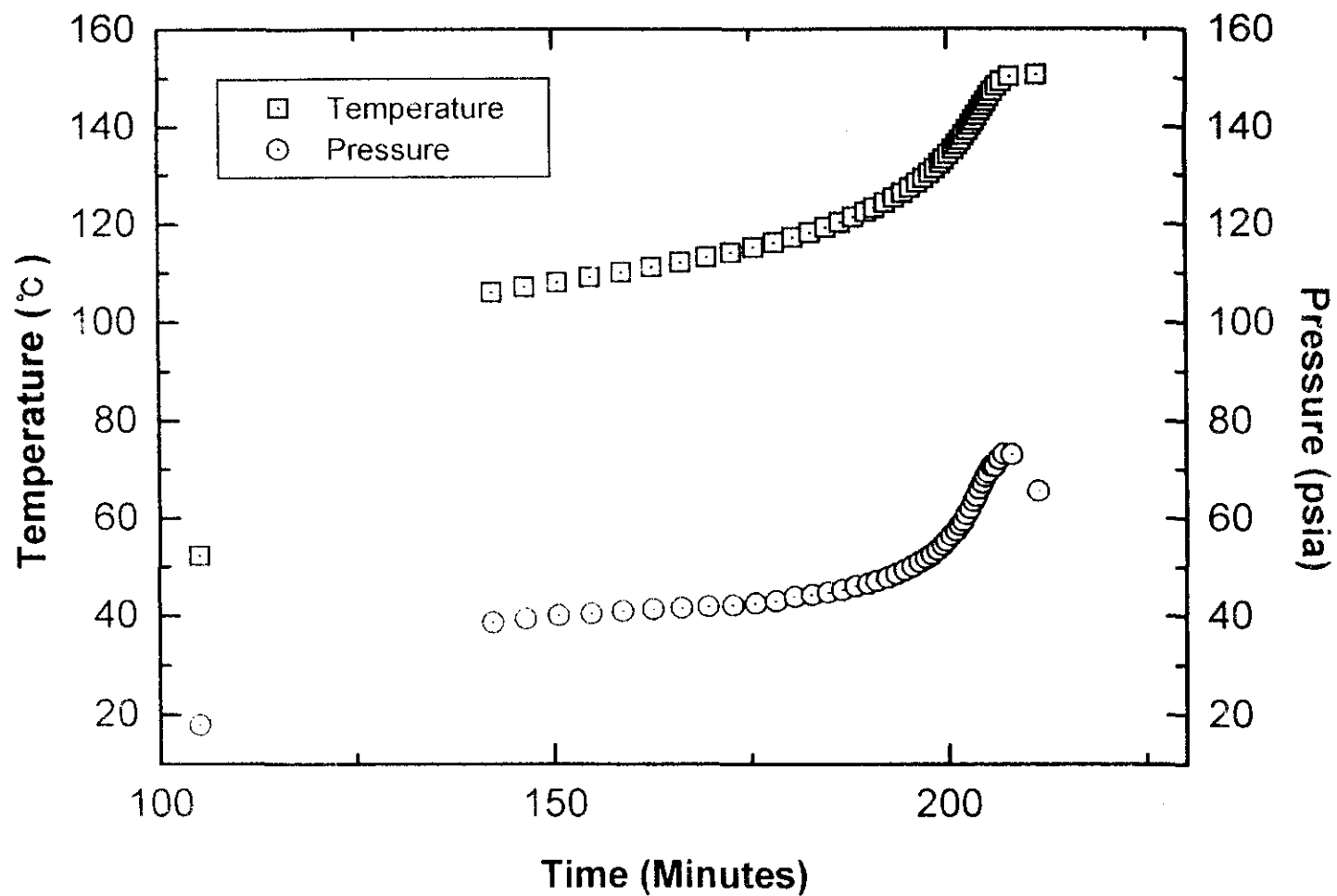
C_b : 용기(Bomb)의 평균비열(cal/g)

시료의 평균비열(C_s)은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여, 시료의 발열 구간에서 평균비열을 구한다. 용기의 비열(C_b)은 ARC 구입회사인 미국 Columbia Scientific Inc,사에서 발행한 Experimental Manual 5)에서 찾을 수 있다. 그리고 용기의 무게(M_b)와 시료의 무게(M_s)는 실측하여 얻는다.

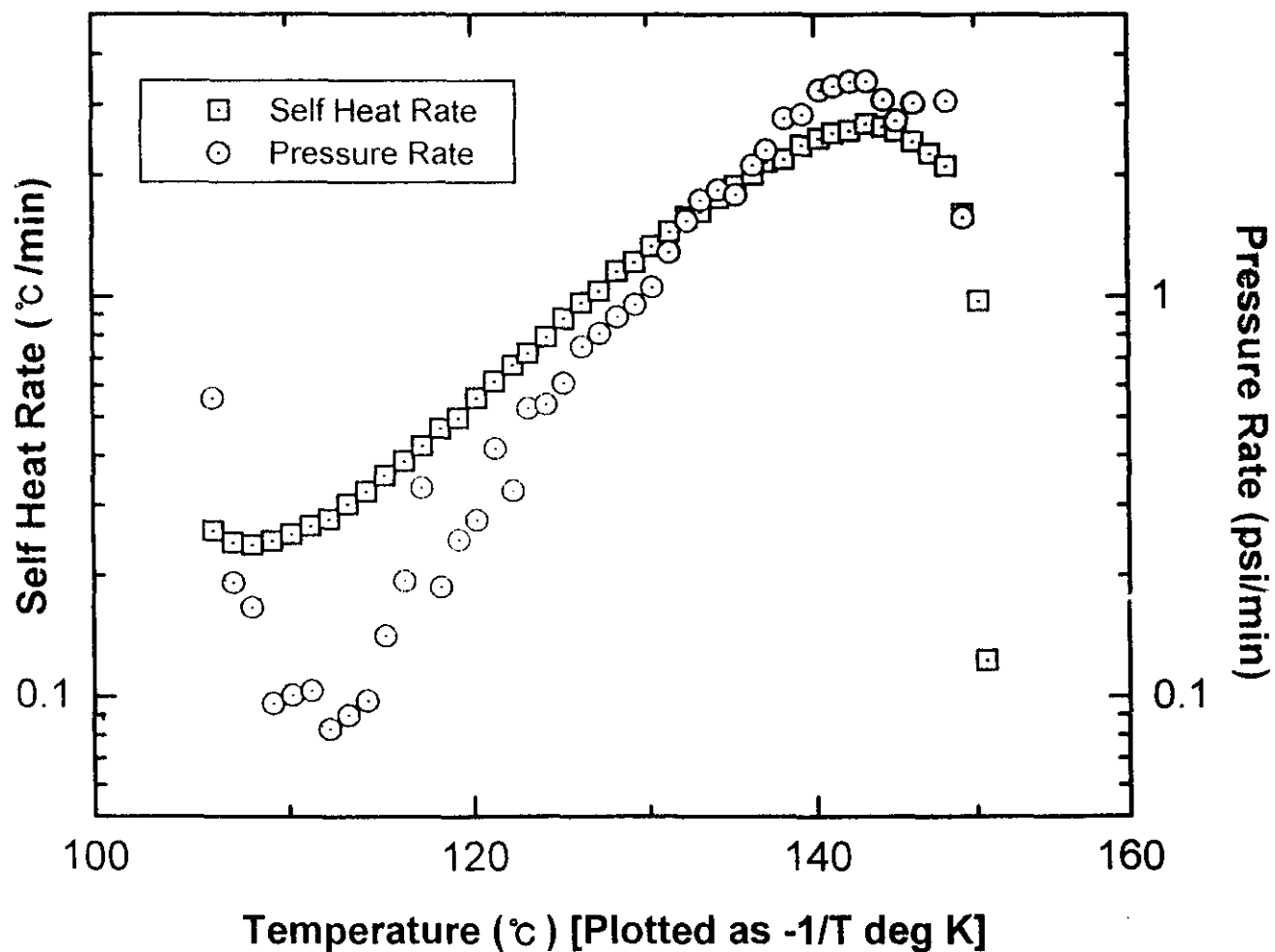
(1) 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)

(가) slope sensitivity 0.02℃/min

2-NPH를 시료무게 1.02g, 용기(Hast-C) 무게 20.75g으로 하고 반응 온도는 40~42.5℃, slope sensitivity 0.02℃/min으로 하여 반응 시켰다. 이때 시료의 비열(C_s)은 시차 주사열량계 (DSC)로부터 5.3263cal/g.℃) 을 얻었고 용기의 비열은 CSI Exp. Manual로 부터 0.10cal/g.℃이었다. 위와같은 조건으로 반응 시켰을때, 106.11℃에서 자기 발열 속도(self heat rate)가 0.259℃/min을 나타내면서 자기 발열이(self heat)이 시작되었으며, 이때의 압력은 38.6psi였다([그림3-29], 부록 IV참조). 143.24℃에서 최대 반응속도 (자기발열속도가 최대가 되는 온도)를 나타 냈으며, 이때 최대 자기발열속도는 2.68℃/min이었다([그림3-30]). 최대 반



[그림 3-29] 2-NPH ARC 열분해시 slope sensitivity 0.02℃/min 일때 시간에 대한 온도(T), 압력(P) 곡선



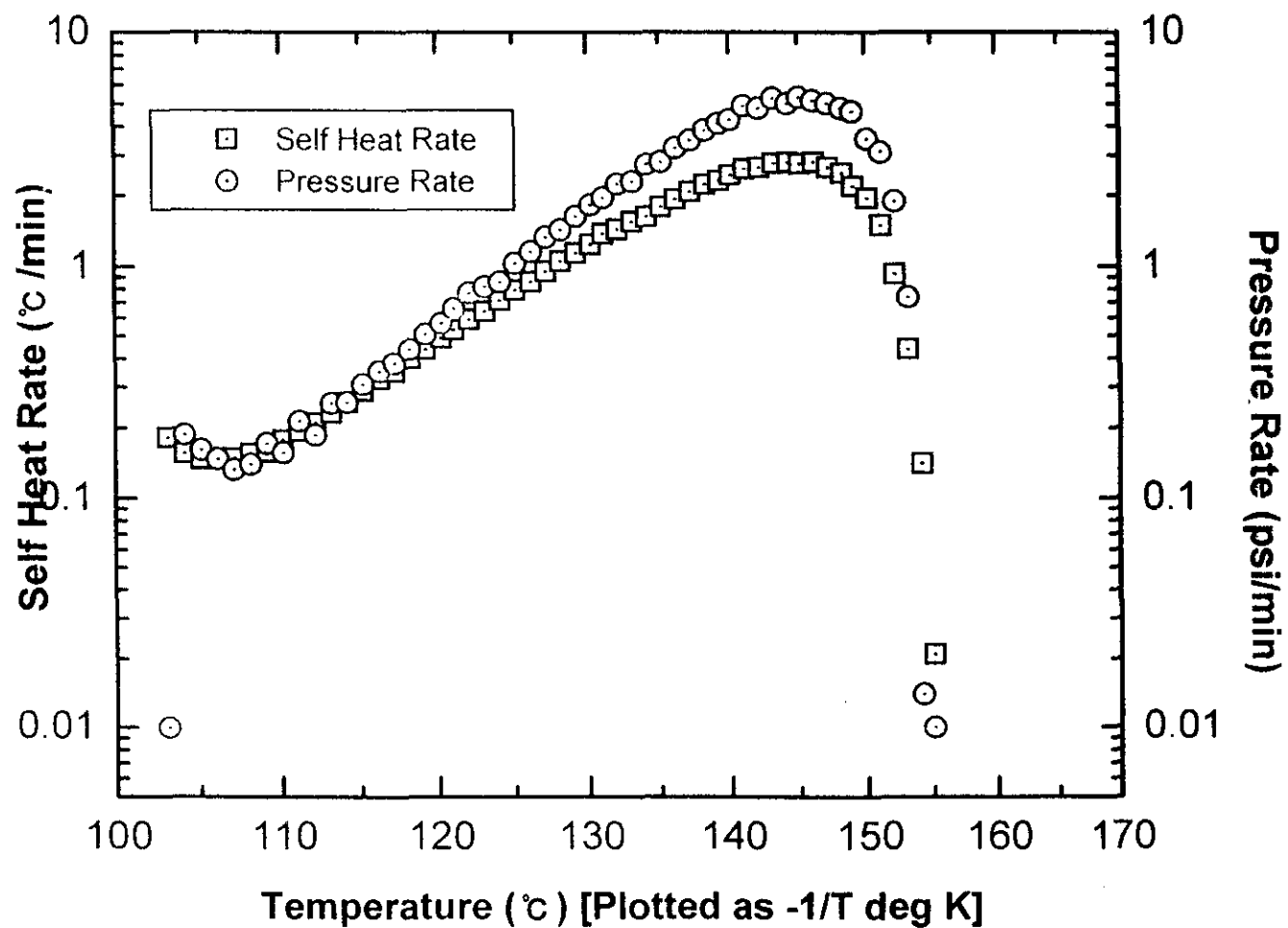
[그림 3-30] 2-NPH ARC 열분해시 slope sensitivity 0.02°C/min 일때 온도에 대한 자기발열속도와 압력상승속도

용 속도에서의 압력은 67.2psi였으며 최대반응 속도에서의 압력상승 속도 $\left[\left(\frac{dp}{dt}\right)_{mr}\right]_{sys}$ 는 3.42psi/min으로 나타났다.

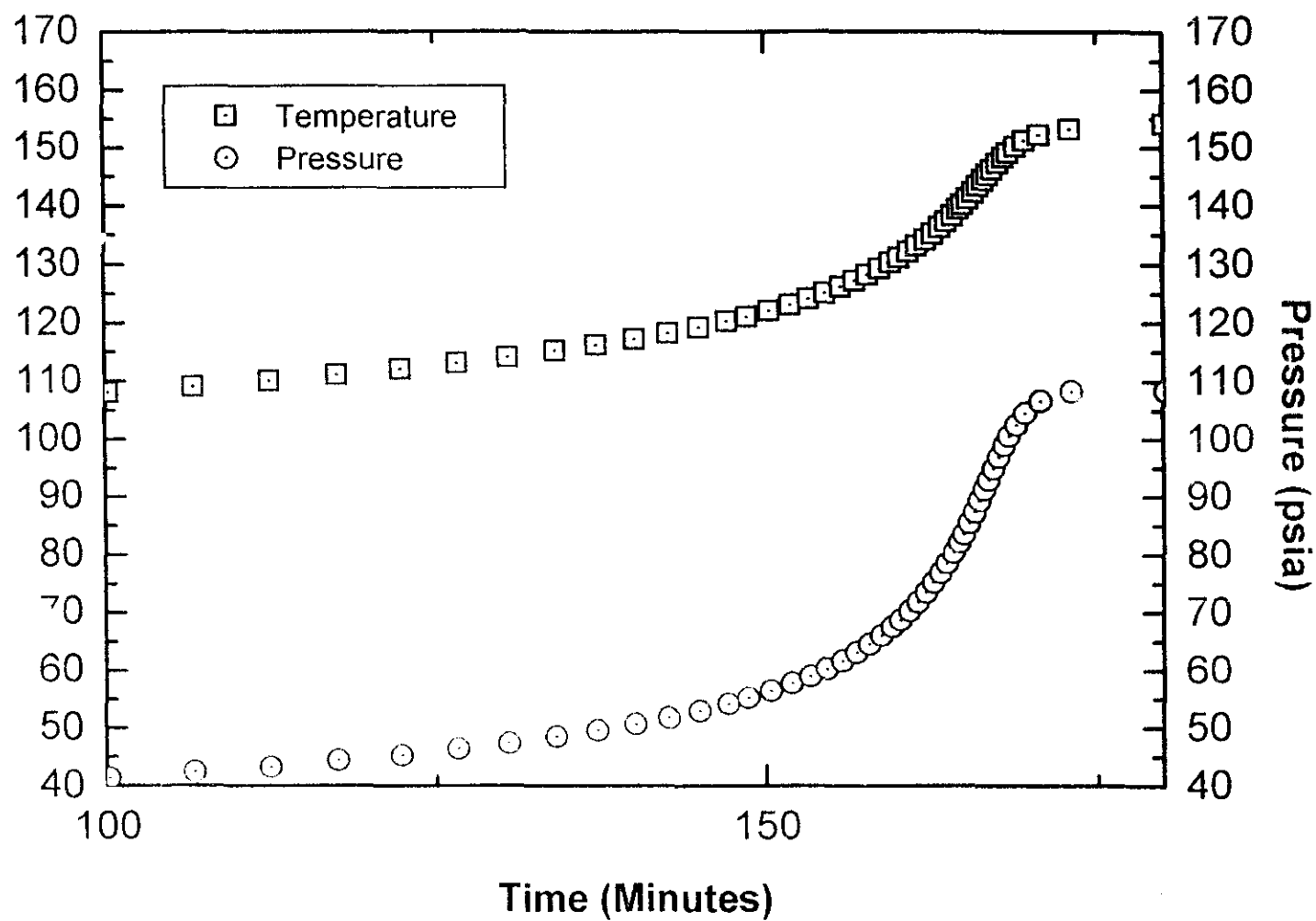
발열개시 부터 최대반응속도에 이르기까지 시간(time to maximum rate, t_{mr})은 62분 이었다. 자기 발열속도가 0.02℃/min이하로 되는 최종단열온도는 208.03 였으며, 자기발열로 인한 단열온도 상승은 91.92℃였다.

(나) slope sensitivity 0.01℃/min

2-NPH를 시료무게 1.01g Hast-C용기(무게 20.75g)에 넣고 온도 40℃부터 425℃ 까지 slope sensitivity 0.01℃/min으로 하여 반응 시키었다. 이때 시료 2-NPH의 비열은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 구하였을때 5.2759cal/g.℃였으며, 용기(Hast-C, 1/4")의 비열은 CSI Exp. Manual로 부터 0.10cal/g.℃이였다. 위와같은 조건으로 반응 시켰을때, 103.07℃에서 자기 발열속도가 0.18℃/min을 나타내면서 자기 발열이 시작되었으며, 이때의 압력은 36.2psi였다 ([그림3-31]부록 IV). 146.22℃에서 반응속도(자기분해속도)가 최대가 되었으며, 이때 반응속도는 2.79℃/min으로 최대를 나타내었다[그림3-32]. 최대 반응 속도에서 압력은 91.2psi였으며, 최대 반응속도에서의 압력상승속도 $\left[\left(\frac{dp}{dt}\right)_{mr}\right]_{sys}$ 는 5.0psi/min이 였다. 발열개시부터 최대반응속도에 이르기 까지 시간 (t_{mr}.)은 152분 이였다. 자기 발열속도가 0.01℃/min이하로 되는 최종 단열온도는 155.03℃였고 자기 발열로 인한 단열온도 상승은 41.96℃이였다.



[그림 3-32] 2-NPH ARC 열분해시 slope sensitivity 가 0.01°C/min 일때 온도에 대한 자기발열속도 및 입력상승 속도곡선



[그림 3-31] 2-NPH ARC 열분해시 slope sensitivity 가 0.01℃/min 일때 시간에 대한 온도(T), 압력(P) 곡선

(2) 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)

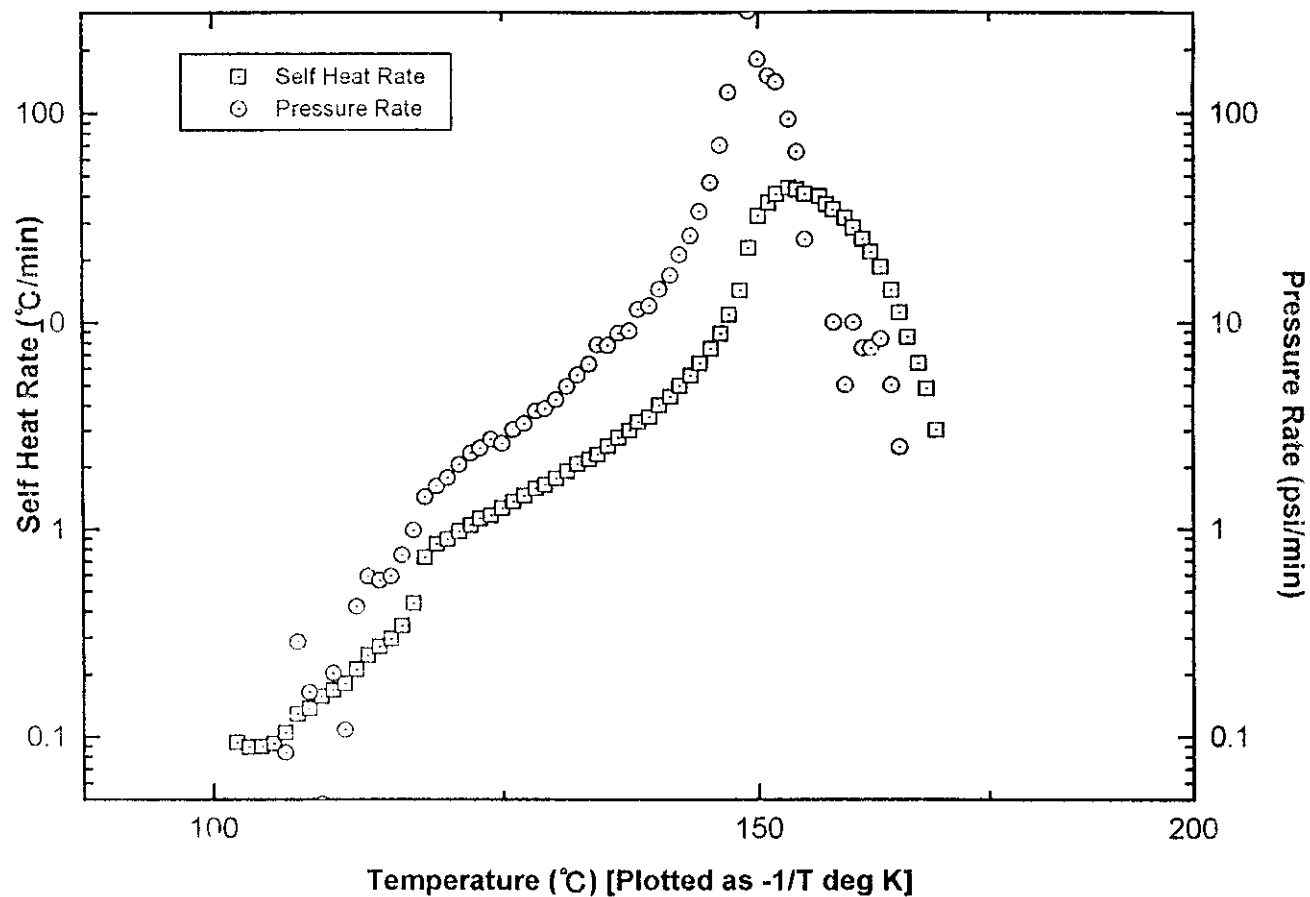
(가) slope sensitivity 0.02℃/min

4-NPH 1.03g을 Hast-C 용기 (무게 21.13g, 1/4")에 넣고 온도 40℃부터 425℃까지 Slope sensitivity 0.02℃/min으로 해서 반응 시켰었다. 이때 시료 4-NPH의 비열은 시차주사 열량계(DSC)를 이용하여 구하였을때 6.1201cal/g.℃ 였으며, 용기(Hast-C, 1/4")의 비열은 CSI Exp. manual로 부터 0.10cal/g.℃ 이었다.

위 와 같은 조건으로 반응 시켰을때, 발열은 2차례 걸쳐서 일어나는데 1차 발열은 117.79℃에서 자기 발열속도가 22.0℃/min을 나타내면서 자기 발열이 시작되었으며, 이때의 압력은 34.1psi였다(부록 IV). 137.55℃에서 반응 속도가 최대가 되었으며, 이때 발열속도는 28.0℃/min으로 최대를 나타내었다. 최대 반응 속도에서의 압력은 43.7psi였으며, 최대 반응 속도에서의 압력상승속도는 1.93psi/min 이었다. 발열개시 부터 최대반응속도에 이르기까지 시간 (tmr)은 101분 이었다. 자기 발열속도가 0.02℃/min이하로 되는 최종단열 온도는 190.35℃였고 자기 발열로 인한 단열온도 상승은 72.26℃/min이었다([그림3-33]). 2차 발열은 218℃에서 발열이 시작되어 반응이 끝날때 까지 계속해서 일어났다(<표 4-1>).

(나) slope sensitivity 0.01℃/min

4-NPH 1.01을 Hast-c 용기 (무게 21.37g1/4")에 넣고 공기분위기 하에서 온도 40℃부터 425℃ 까지 slope sensitivity 0.01℃/min으로 해서 반응시켰다. 이때 시료 4-NPH의 비열은 시차주사 열량계(DSC)를 이용하여 구하였을때, 5.4271cal/g.℃ 였으며, 용기



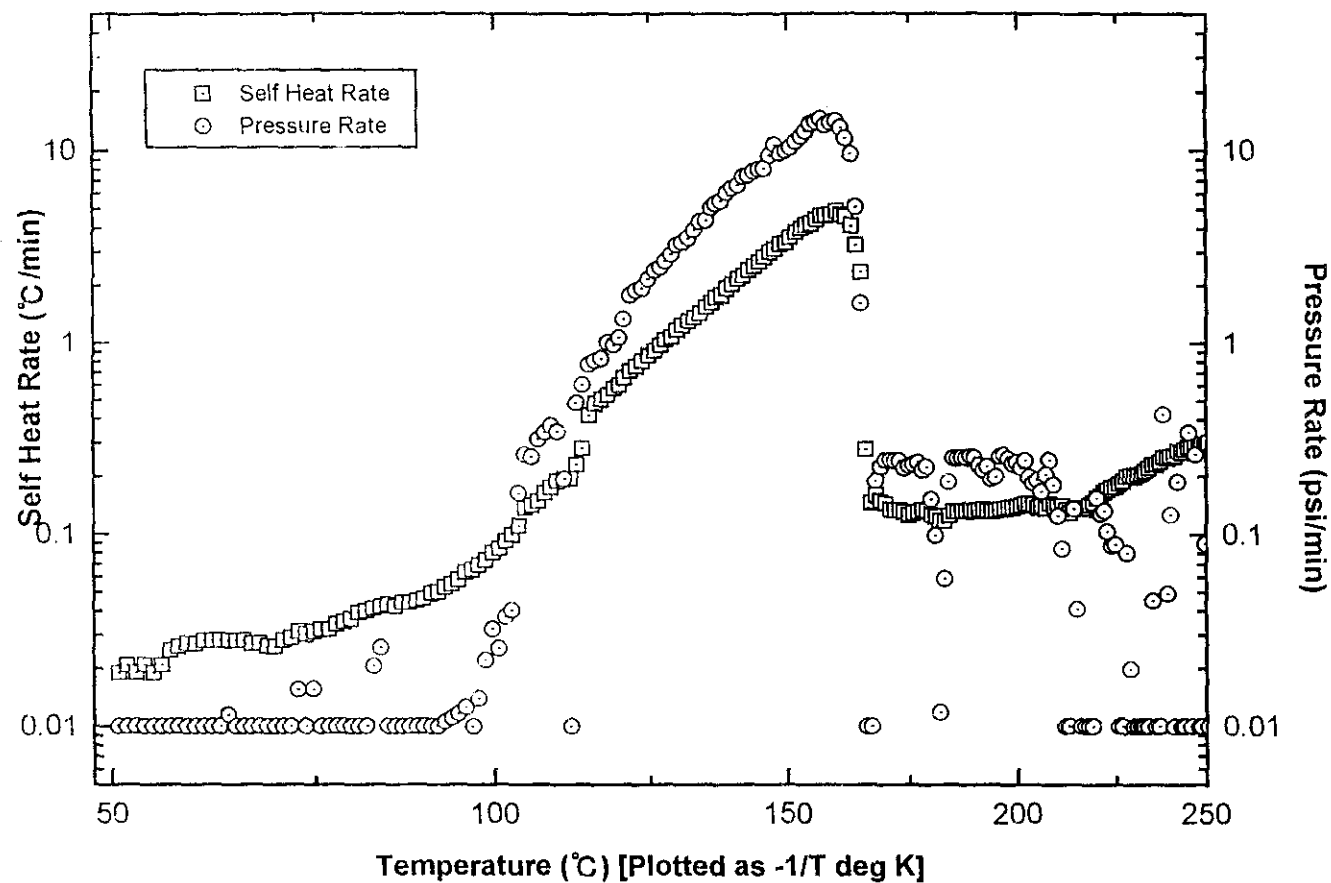
[그림 3-33] 4-NPH 열분해시 slope sensitivity 가 0.02°C/min 일때 온도에 대한 자기발열속도 및 압력상승 속도곡선

(Hast-C, 1/4")의 비열은 CSI Exp. manual로 부터 0.10cal/g.℃ 이었다. 위와 같은 조건으로 반응시키었을때, 발열은 2차례에 걸쳐서 일어나는데 1차 발열은 91.48℃에서 자기 발열속도 0.03℃/min을 나타내면서 자기발열이 시작되었으며, 이때의 압력은 26.6Psi이 었다(부록 IV). 147.55℃에서 반응속도가 최대가 되었으며, 이때 자기 발열속도는 1.70℃/min로 최대를 나타냈다([그림3-34]). 발열개시부터 최대반응속도에 이르기까지 시간(tmr.)은 518분 이었고 자기발열속도가 0.01℃/min이하로 되는 최종단열 온도는 156.64℃이었고, 자기 발열로 인한 단열온도 상승은 54.76℃이였다. 2차 발열은 207.28℃에서 발열 시작되어서 반응이 끝날때 까지 계속해서 일어났다(〈표 4-1〉).

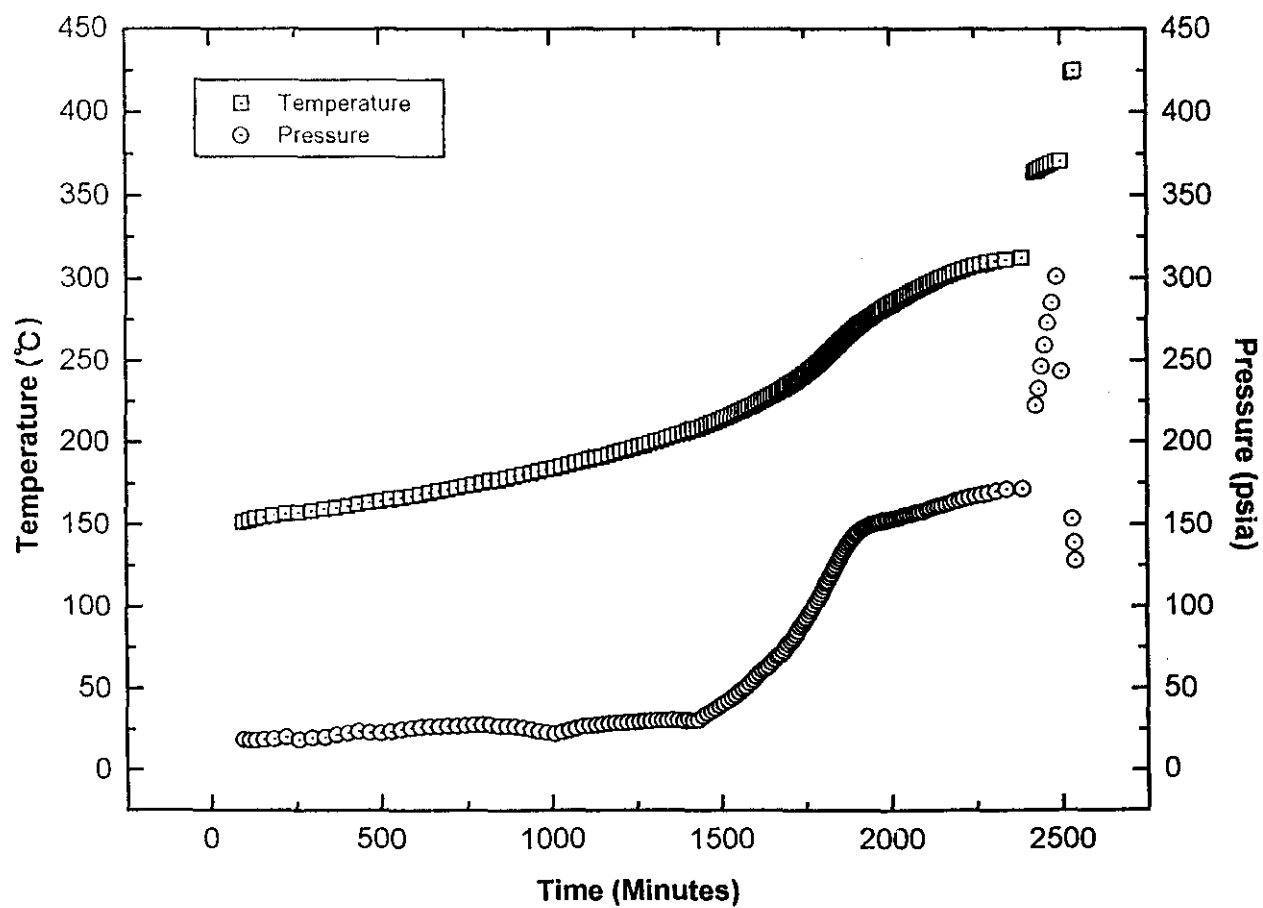
(3) Benzoyl hydrazine (BH)

(가) slope sensitivity 0.02℃/min

1.0g을 titanium용기 (무게 6.65g, 1/4")에 넣고 공기분위기 하에서 온도 50℃ 부터 425℃까지 slope sensitivity 0.02℃/min 으로 해서 반응 시키었다. 이때 시료 BH의 비열은 시차주사열량 계(DSC)를 이용하여 구하였을때 3.2749cal/g.℃였으며, 용기 (Titanium, 1/4")의 비열은 CSI Exp. manual로 부터 0.12cal/g.℃임을 알았다. 위과 같은 조건으로 반응 시키었을때, 발열은 2차례에 걸쳐서 일어나는데 1차 발열을 151.36℃에서 자기 발열속도 0.07℃/min을 나타내면서 발열이 시작되었으며[그림3-35], 이때의 압력은 18.6psi였다 (부록 IV). 260.48℃에서 반응속도가 최대가 되었으며, 이때 자기 발열속도는 0.20℃/min로 최대를 나타내었고, 최대반응 속도에서의 압력은 129.5psi이었고 압력상승



[그림 3-34] 4-NPH 열분해시 slope sensitivity 가 0.01°C/min 일때 온도에 대한 자기발열속도 및 압력상승 곡선



[그림 3-35] 4-NPH 열분해시 slope sensitivity 가 0.02℃/min 일때 시간에 대한 온도(T), 압력(P) 곡선

속도 0.35psi/min이었다. 발열개시 부터 최대 반응속도에 이르기까지의 시간 (tmr)은 750.76분 이였고, 자기 발열속도가 0.02℃이하로 되는 최종단열온도는 312.47℃였다. 자기 발열로 인한 단열온도 상승은 161.11℃였다. 2차 발열은 363.96℃에서 발열이 시작되어 반응이 끝날때 까지 계속해서 일어났다.

(나) slope sensitivity 0.01℃/min

BH 1.0g을 titanium 용기(무게 6.63g, 1/4")에 넣고 공기 분위기 하에서 온도 50℃ 부터 425℃까지 slope sensitivity 0.02℃/min으로 해서 반응시키었다. 이때, 시료 BH의 비열은 시차주사열량계(DSC)를 이용해서 구하였을때 3.0654cal/g.℃였으며, 용기(titanium, 1/4")의 비열은 CSI Exp. manual로 부터 0.12cal/g.℃임을 알았다. 위와 같은 조건으로 반응을 시키었을때, 252.4℃에서 자기 발열속도 0.17℃/min을 나타내면서 발열이 시작되었고, 이때 압력은 73.9psi였다. 274.58℃에서 반응이 최대가 되었으며, 이때의 자기 발열속도는 0.48℃/min 으로 최대를 나타내었다. 최대 반응속도 에서의 압력은 182.8psi였으며 압력 상승속도는 0.87℃/min이었다. 발열개시 부터 최대 반응속도에 이르기까지의 시간(tmr.) 76분 이였고 자기발열속도가 0.01℃/min 이하로 되는 최종 단열온도는 385.31℃였다. 단열조건하에서 자기 발열로 인한 단열온도 상승은 132.91℃였다.

제4장 연구종합결과

1. DSC(PDSC)에 의한 위험성평가

가. 분위기기체 압력변화 영향

하이드라진 유도체의 열분해 측정시 분위기기체의 영향을 조사해보기 위해서 분위기기체를 공기와 질소로 해서 측정해 보았다. 또한 분위기기체의 압력에 대한 열분해 영향을 평가하기 위해서 대기압, 100, 200psi하에서 실험해 보았다. 이때 DSC(PDSC) 셀은 A1 제이고 개방상태를 유지했다.

(1) 2-NPH

분위기기체가 공기인 경우 2-NPH는 DSC 피크가 2개로 나타난다. 분위기기체 공기의 압력이 대기압일 경우 172, 196℃에서 발열이 개시되는 두 피크가 나타나 184, 208℃에서 최고 발열온도를 나타내다가 193, 225℃에서 발열이 종료된다. 이 과정에서 발생된 발열량은 첫번째 피크가 26.0cal/g, 두번째 피크가 27.0cal/g으로 서로 비슷하게 나타난다. 분위기기체 공기의 압력이 100, 200psi로 증가되면 발열개시온도는 첫번째 피크의 경우 172℃에서 170, 167℃로 저온부로 이동하는 경향이 있다. 발열최고온도, 발열종료온도는 별 영향이 없었으나 두번째 피크의 경우 발열개시온도, 발열최고온도, 발열종료온도 모두 압력의 영향을 거의 받지 않았다. 그러나, 발열량의 경우, 첫번째 피크와 두번째 피크 모두 압력의 증가와 더불어 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 즉, 분위기기체인 공기의 압력이 증가될수록 발열개시온도, 발열최고온도, 발열종료온도는 별 영향은 없으나 발열량은 크게 증가되어 첫번째 발열피크의 경우, 공기압력이 대기압

100, 200psi로 증가할수록 발열량 25.47, 47.95, 123.2cal/g 으로 증가하고 두번째 피크의 경우 27, 56, 67cal/g 증가한다. 발열량의 증가는 분위기 기체 공기의 압력이 증가할수록 첫번째 피크의 발열량이 두번째 피크의 발열량보다 커진다.

분위기기체가 질소인 경우에도 발열피크는 두 개로 나타나는데 첫번째 피크는 분위기기체 질소의 압력에 거의 관계없이 173~175℃에서 발열이 개시되고 발열최고온도도 182~186℃사이였다. 발열종료온도는 196~197℃에서 종료되었으며 발열량은 압력이 증가할 수록 증가하는 경향이 있다. 두번째 발열피크도 1차 발열피크와 유사하게 분위기기체 압력의 영향을 거의 받지않는다. 발열량의 경우 첫번째 피크와 두번째 피크가 거의 같으나 압력이 증가 할 수록 발열량의 절대값은 약간 증가한다.

(2) 4-NPH

분위기기체가 공기인 경우 4-NPH는 피크가 두개로 나타난다. 첫번째 피크는 분위기기체 공기의 압력이 대기압인 경우 124℃에서 발열이 시작되어 139℃에서 발열이 최대에 이르렀으며 148℃에서 종료되었다. 이때 발열량은 16.0 cal/g정도였다. 두번째 피크는 149℃에서 발열이 시작되었고 174℃, 191℃에서 발열최고온도, 발열종료온도를 나타내었다. 이때 발열량은 132cal/g으로 발열량의 첫번째 피크일 때보다 훨씬 크게 나타난다. 이와 같은 경향은 분위기기체 압력이 증가해도 유지된다. 분위기기체가 질소의 경우에도 분위기기체의 압력에 크게 영향을 받지 않는다. 대체로 첫번째 피크의 경우 발열개시온도는 분위기기체 질소의 압력이 증가할 수록 132, 125, 122℃로 저온쪽으로 이동함을 알 수 있다.

발열최고온도의 경우에도 146, 143, 140℃로 낮은 온도쪽으로 이동한다.

그러나 발열량의 경우는 거의 변함이 없었다. 즉, 분위기기체 질소의 압력이 증가 할 수록 발열개시온도, 발열최고온도, 발열종료온도 모두 낮은 온도쪽으로 이동하지만 발열량은 변함이 없었다. 두번째 발열의 경우, 발열개시온도, 발열최고온도, 발열종료온도 모두 분위기기체 질소의 영향을 거의 받지 않고 149~153, 178, 195~201℃에서 나타났다. 그러나 발열량의 경우에는 분위기기체의 압력이 대기압, 100, 200psi로 증가하면 107, 100, 71cal/g으로 감소하는 경향이 있다.

(3) BH

분위기기체가 공기인 경우, DSC발열피크는 두 개로 나타나는데, 첫번째 피크는 개시온도 345, 337, 335℃로 낮은 온도쪽으로 이동함을 알 수 있다. 그러나, 두번째 피크는 371, 374, 383℃로 높은온도쪽으로 이동함을 알 수 있다. 발열최고온도도 발열개시온도와 같이 첫번째 피크의 경우 분위기기체 공기의 압력이 대기압, 100, 200psi로 증가할수록 358, 350, 345℃로 저온부로 이동하였으나 두번째 발열의 경우, 381, 380, 386℃으로 대체적으로 고온부로 이동하였다. 발열종료온도의 경우, 첫번째 발열은 분위기기체 공기의 압력이 증가하면 370, 363, 356℃로 저온부로 이동하는데, 두번째 피크는 385, 385, 392℃로 고온부로 이동함을 알 수 있었다. 발열량의 경우 첫번째 피크에서는 분위기기체 공기의 압력이 증가하면 1.9, 71.0, 73.0cal/g으로 크게 증가하나 두번째 피크의 경우에는 4.4, 7.1, 6.0cal/g으로 거의 변화가 없었다.

분위기기체가 질소일 때 DSC발열곡선은 두 개의 피크로 나타나는데, 분위기기체의 압력이 대기압에서 100, 200psi로 압력이 증가하면 첫번째 발열피크의 경우 발열개시온도는 371℃에서 339℃로 온도가 낮아지는 경향이 있다. 발열최고온도의 경우에도 384℃에서 373℃로

대체적으로 낮은 온도쪽으로 이동하였다. 발열종료온도의 경우에도 394℃에서 381℃로 낮아졌다. 두번째 피크의 경우, 412℃에서 427℃로 분위기기체 질소의 압력이 증가 할 수록 높은 온도쪽으로 이동하였다.

발열최고온도의 경우, 424℃에서 448℃로 증가되었고 발열종료온도도 434℃에서 454℃로 온도가 증가하였다. 발열량은 첫번째 피크나 두번째 피크 모두 질소의 압력이 대기압에서 200psi로 증가 할 수록 3.27cal/g에서 24.9cal/g 그리고 10.9cal/g에서 44.0cal/g으로 증가되었다.

나. 승온속도의 변화 영향

하이드라진 유도체의 DSC를 이용한 열분해특성을 측정시 승온속도에 대한 영향을 조사해 보기 위해서 승온속도를 5, 10, 20℃/min으로 변화 시키어 가면서 조사해 보았다. 이때 DSC셀은 A1제이고 개방상태를 유지하였다. 분위기기체 공기 혹은 질소를 80ml/분 속도로 흘려보냈으며 시료량은 2.0mg 정도를 사용했다.

(1) 2-NPH

분위기체가 공기일 때, 2-NPH의 DSC 열분해곡선은 두 개로 나타난다. 첫번째 피크는 172, 170, 167℃에서 각각 나타나 승온속도가 5℃/min에서 20℃/min으로 증가할 수록 낮은 온도쪽에서 발열피크가 나타난다. 즉, 승온속도가 커질수록 발열개시온도는 낮은 온도쪽으로 이동한다. 발열최고온도도 174, 184, 196℃로 승온속도가 커질수록 높은 온도쪽으로 이동한다. 발열종료온도 184, 216, 225℃로 높은 온도쪽으로 이동한다. 두번째 피크의 경우, 발열개시온도는 189, 196, 208℃로 승온속도 증가와 함께 증가하며 발열최고온도 또한 201, 207, 219℃로 승온속도 증가와 함께 높은 온도쪽으로 이동한다.

발열종료온도 또한 216, 225, 235℃로 증가한다. 발열량의 경우 첫번째 발열피크가와 두번째 발열피크의 비는 유지되면서 절대값에서는 다소 변동이 있으나 발열피크, 즉 발열량의 비는 일정하게 유지되었다.

분위기기체가 질소인 경우에도 공기인 경우와 같이 승온속도가 증가할수록 첫번째 발열피크의 경우 발열개시온도 또한 160, 173, 181℃로 높은 온도쪽으로 이동하였다. 발열최고온도 또한 169, 182, 192℃로 승온속도가 증가 할 수록 증가되었다. 발열종료온도의 경우에도 184, 197, 206℃로 승온속도가 커질수록 높은 온도쪽으로 발열종료온도가 이동되었다. 두번째 발열피크의 경우, 발열개시온도는 승온속도가 5℃/min에서 20℃/min으로 커질수록 195, 200, 209℃로 되어 높은 온도쪽으로 이동하였다. 발열최고 온도 또한 199, 208, 218℃로 승온속도가 증가할 수록 높은 쪽으로 이동하였다. 발열종료온도도 승온속도가 증가 할 수록 높은 쪽으로 이동하였다. 발열종료온도도 승온속도가 증가 할 수록 210, 221, 229℃로 높은 온도쪽으로 이동하였다. 발열량은 승온속도에 관계없이 첫번째 피크6.8~13cal/g, 두번째 피크 4.1~10cal/g을 나타냈다.

(2) 4-NPH

분위기기체가 공기 일때, 2-NPH의 DSC열분해곡선 두 개로 나타난다. 첫번째 피크는 123, 124, 122℃에서 각각 나타나는데 승온속도가 5, 10, 20℃/min으로 증가해도 4-NPH의 첫번째 발열개시 온도는 거의 변하지 않는다. 발열최고 온도는 승온속도가 증가할 수록 137, 139, 143℃로 조금씩 높은 온도쪽으로 이동함을 알 수 있다. 발열종료온도 또한 승온 속도가 증가 할 수록 145, 148, 152℃로 높은 온도쪽으로 증가한다. 두번째 피크의 경우 발열개시온도 145, 149, 152℃

로 첫번째 피크와 같이 승온속도의 증가와 더불어 높은 온도쪽으로 이동함을 알 수 있다. 두번째, 피크에서 발열최고온도는 164, 174, 190℃로 승온 속도가 증가 할 수록 높은 온도쪽으로 이동하였다. 발열종료온도 또한 183, 191, 208℃로 승온속도의 증가에 따라 높은 온도쪽으로 증가하였다. 발열량의 경우 첫번째 DSC피크는 승온속도에 관계없이 6~16cal/g을 나타내었는데 비해, 두번째 DSC피크는 103~132cal/g을 나타내어 첫번째 발열피크보다 두번째 발열피크가 훨씬 큰 것을 즉, 발열량이 많은것을 알 수 있다.

분위기 기체가 질소인 경우, 4-NPH의 DSC열분해곡선은 대체로 2개로 나타난다. 첫번째 발열개시피크는 130~132℃ 부근에서 나타나는데 승온속도의 영향을 거의 받지 않는다. 발열최고온도는 첫번째 DSC열분해곡선에서 145, 146℃을 나타내는데 이것 또한 발열개시온도와 같이 승온속도에 영향을 거의 받지 않는다. 첫번째 4-NPH DSC 발열피크의 발열종료온도는 151 ~152℃로서 승온속도에 영향을 거의 받지 않는다. 두번째 발열피크의 경우, 151~154℃ 부근에서 승온속도의 증가에 관계없이 나타나 발열최고온도는 169, 178, 187℃로서 승온속도가 증가할수록 높은 온도쪽으로 이동함을 알 수 있다. 발열종료온도는 188, 196, 206℃로 승온속도가 증가 할 수록 높은 온도쪽으로 이동하였다. 발열량은 첫번째 피크의 경우, 4.0~8.8cal/g이나 두번째 피크의 경우 71~350cal/g으로 첫번째 피크보다 발열량이 훨씬 크며 승온속도의 증가와 더불어 크게 증가함을 알 수 있다.

(3) BH

분위기기체가 공기인때 BH의 DSC열분해곡선은 두개로 나타난다. 첫번째 피크의 발열은 329, 357℃로 승온속도가 증가 할 수록 고온쪽으로 이동한다. 발열종료온도도 351, 382℃로 높은 온도쪽으로 이동하였다.

두번째 DSC발열피크의 경우, 발열개시온도는 358, 380℃로 증가되었고 발열최고온도 또한 363℃에서 395℃로 증가되었다. 첫번째 DSC발열피크의 종료온도는 351~382℃로 승온속도의 증가와 더불어 증가되었고 두번째 DSC발열피크 또한 369℃에서 401℃로 증가되었다. 발열량의 경우 첫번째 피크는 31cal/g에서 3.9cal/g로 승온속도가 증가 할 수록 작아졌으나 두번째 피크의 경우 1.9cal/g에서 37cal/g으로 증가되었다.

분위기기체가 질소인 경우, 승온속도가 5℃/min일때만 BH DSC열분해 데이터가 얻었다. 이때도 BH DSC열분해 피크는 두개로 나타난다. 첫번째 발열피크는 317℃에서 발열이 개시되어 384℃에서 최고 발열속도를 나타낸다. 390℃에서 발열이 종료되었으며, 이때 발열량은 3.3cal/g이었다. 두번째 BH DSC발열피크는 412℃에서 발열이 시작되어 424℃에서 발열최고온도를 나타내었다. 431℃에서 발열이 종료되었으며 이때의 발열량은 10.9cal/g이었다.

다. 시료량 변화 영향

하이드라진 유도체의 열분해특성 측정시 시료량의 영향을 조사해보기 위해 시료량을 5~20mgmm으로 변화시키면서 발열개시온도, 발열최고온도, 발열종료온도, 발열량 등에 대해 조사하였다. 이때 분위기기체는 공기, 질소였으며 분위기기체의 압력은 대기압으로 하였다. 분위기기체는 80ml/min속도로 DSC셀로 흘려보냈으며 승온속도는 10℃로 하였다.

(1) 2-NPH

분위기기체가 공기일 때 2-NPH의 DSC열분해곡선은 두개의 피크를 나타낸다. 첫번째 발열피크는 시료량이 0.5, 1.01, 2.09mg으로 증가하

면 173, 173, 174℃로 거의 변화가 없었다. 또한 첫번째 발열피크의 발열최고온도는 181, 184, 185℃로 높은 온도쪽으로 조금씩 증가하는 경향이 있다. 발열종료온도 또한 189, 193, 195℃로 시료량이 증가 할 수록 높은 온도쪽으로 조금씩 증가한다. 두번째 발열피크는 시료량이 증가해도 195, 196, 198℃에서 각각 나타나 시료량이 증가하면 발열개시온도가 조금씩 높은 온도쪽으로 이동한다. 발열최고온도 또한 시료량이 증가하면 205, 208, 210℃로 높은 온도쪽으로 조금씩이동한다. 발열종료온도는 225~226℃사이로 시료량의 변화에 대한 영향이 별로 없었다. 첫번째 발열피크의 경우 발열량은 6.1, 25.5, 50.1cal/g으로 증가되었고 두번째 발열피크의 경우에도 발열량이 9.8, 27.0, 54.4cal/g으로 시료량의 증가와 더불어 증가되었다. 그러나 첫번째 발열피크의 발열량과 두번째 발열피크의 발열량비는 거의 시료의 영향을 받지 않았다.

분위기기체가 질소인 경우 시료량은 0.5, 0.9, 2.1mg으로 증가시켜 열분해 시켰을때 공기일때와 같이 DSC발열곡선이 두 개의 피크로 나타난다. 첫번째 피크는 171~173℃사이에서 발열이 시작되어 시료량의 영향을 거의 받지 않는다. 발열최고온도 또한 180~182℃사이에서 나타나 시료량에 관계없이 일정하게 나타난다. 발열종료온도 192~197℃사이에서 종료된다. 두번째 DSC 발열피크는 196~200℃사이에서 발열이 시작되어 204~210℃ 사이에서 발열최고온도를 나타내 시료량의 영향이 크게 작용하지 않음을 알 수 있다. 발열종료온도 222~225℃로 시료량의 영향을 크게 받지 않는다. 발열량은 첫번째 DSC분해피크의 경우 4.9, 9.4, 20.0cal/g으로 시료량이 증가하면 발열량은 증가한다. 두번째 발열피크의 경우 6.1, 6.5, 26.2cal/g로 점차 발열량이 증가하는 것을 알 수 있다.

(2) 4-NPH

분위기기체가 공기 일때 4-NPH의 DSC발열피크는 두 개로 나타나는데 첫번째 발열피크는 시료량이 0.62, 1.20, 1.84mg으로 증가하여도 123, 124, 124℃에서 각각 발열이 시작된다. 첫번째 발열피크는 발열최고온도 또한 138~140℃에서 나타나 시료량과는 무관함을 나타내 주고 있다. 발열종료온도도 147~148℃로 나타나 시료량과 무관하게 나타났다. 두번째 발열피크의 경우 147, 148, 149℃에서 각각 발열이 개시되었으며 184, 189, 191℃에서 각각 발열이 종료되었다. 발열량은 첫번째 분해피크의 경우 11.0, 24.0, 16.0cal/g으로 시료량이 증가해도 별로 변하지 않으나, 두번째 피크의 경우 71.3, 122, 132.3cal/g으로서 시료량이 증가 할 수록 발열량이 증가되었다.

분위기기체가 질소이고 압력이 대기압일 경우, 4-NPH를 시료량을 0.6, 0.97, 1.81mg 으로 증가시키었을 때, 0.6, 0.97mg일 때 단 한개의 발열피크가 그리고 1.81mg일때는 두개의 발열피크가 나타났다. 시료량의 1.81mg일때 첫 번째 DSC발열피크는 132℃에서 발열이 시작되었고 146℃에서 발열이 최대가 되었으며 152℃에서 발열이 종료되었다. 또 하나의 발열피크는 151~154℃에서 나타나는데 시료량의 변화에 영향을 거의 받지 않는다. 발열 최고온도의 경우 170, 173, 178℃로 조금씩 증가하나 크게 영향을 받지 않는다. 발열량은 80.2, 84.9, 106.9cal/g으로서 시료량이 증가하면 증가하는 경향을 보이고 있다.

(3) BH

분위기기체가 공기이고 그 압력이 대기압일때 시료량을 변화시키면서 BH의 DSC열분해곡선을 조사해보면 두 개의 피크로 나타난다. 첫번째 발열피크의 경우 시료량이 0.53, 1.15, 2.22mg으로 증가해도 339~345℃사이에서 나타나 시료량변화에 영향을 별로 받지 않는

것으로 나타났다. 발열최고온도 349, 351, 358℃로 시료량이 증가하면 약간씩 높은 온도쪽으로 이동한다. 발열종료온도도 356~361℃사이에서 발열이 종료되어 시료량에 영향을 거의 받지 않는다. 두번째 발열피크는 357, 355, 371℃에서 발열개시 되었고 발열최고온도 또한 367, 372, 380℃에서 나타나 시료량이 증가하여 약간 높은 온도쪽으로 이동함을 알 수 있다. 두번째 발열의 발열 종료온도도 371, 380, 387℃로 점차 고온쪽으로 이동하였다.

분위기기체가 질소인 경우에도 BH DSC 발열피크는 두 개로 나타난다.

첫번째 발열피크는 332, 333, 371℃에서 나타나는데 시료량이 증가하면 고온쪽으로 조금씩 이동함을 볼 수 있다. 발열최고온도도 354, 358, 384℃로 높은 온도쪽으로 이동하였다. 발열종료온도 또한 360, 363, 392℃로서 시료량이 증가할 수록 높은 온도쪽으로 이동되었다. 두번째 발열피크의 경우, 발열이 356, 366, 412℃에서 시작되어 첫번째 발열피크일 때 보다 시료량의 영향을 더 받아 높은 온도 쪽으로 이동하는 것으로 나타났다. 발열최고 온도도 372, 381, 424℃에서 각각 나타나 시료량의 증가와 더불어 높은 온도쪽으로 이동하였다. 발열종료온도 또한 379, 389, 430℃에서 종료되어 시료량의 증가에 따라 높은 온도쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 발열량의 경우 첫번째 발열 피크는 3.2~5.2cal/g으로 아주 적은량의 발열량을 시료량에 관계없이 일정하게 나타난다. 두번째 피크는 62.8, 80.4, 90.9cal/g으로 시료량이 증가하면서 발열량도 증가함을 알 수 있다.

2. TG에 의한 위험성평가

분위기기체 공기를 80ml/분 으로 TGA에 흘려보내면서 시료량 및 승온속도를 변화시켜가면서 이들 인자가 분해개시온도나 분해율 및 분해모양에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 조사하였다.

가. 시료량 변화 영향

(1) 2-NPH

분위기기체가 공기일 때 2-NPH를 시료량 5.82, 11.48, 21.32mg으로 변화시키어 가면서 TGA를 이용 열분해시키었을 때 분해곡선을 보면 2번에 걸쳐 분해가 일어남을 알 수 있다. 첫번째 분해는 143.0, 149.1, 154.7℃에서 각각 분해가 시작되는데 이는 시료량이 증가하면서 약간 고온쪽으로 이동한 온도이다. 1차 분해는 239.8, 255.1, 272.7℃에서 각각 종료되며 분해율은 90%에 이른다. 두번째 분해는 1차 분해가 종료됨과 동시에 시작되어 265.6, 284.1, 299.2℃에 각각 100% 분해되었다.

분위기기체가 질소인 경우, 2-NPH를 시료량 6.25, 11.17, 21.31mg으로 증가시키어 가면서 열분해 시키었을 때, 분해곡선은 2번에 걸쳐 분해가 완료되는 것으로 나타난다. 1차 분해는 131.3, 136.3, 156.9℃로 시료량이 증가함에 따라 분해개시온도도 고온쪽으로 이동함을 알 수 있다. 1차분해는 239.1, 254.9, 270.2℃에서 완료되며 분해되며 분해율은 90~95%에 이른다. 2차분해는 1차분해 종료와 동시에 개시되어 254.1, 270.2, 288.1℃에서 100% 분해되면서 종료된다. 2-NPH의 경우 TG로 열 분해시키었을 때 분해생성물은 주로 질소 (N_2), aniline, nitrobenzene이 나오며, nitrosobenzene, o-nitroaniline도 약간 나온다고 보고되어 있다⁶⁾.

(2) 4-NPH

분위기기체가 공기일 때 4-NPH는 크게 2단계에 걸쳐서 분해반응이 일어난다. 첫번째 분해는 60.1, 62.3, 68.7℃와 같이 비교적 낮은 온도에서 개시되는데 시료량의 영향을 크게 받지 않는다. 첫번째 분해는 211.9, 217.6, 200.0℃에서 분해율이 30~62%를 나타내면서 완료된다.

2차 분해는 1차 분해가 완료되면서 서서히 진행되어 569.2, 567.2, 548.2℃와 같이 높은 온도에서 90~100% 분해가 진행완료된다.

분위기기체가 질소인 경우, 1차분해는 97.0, 94.9, 94.0℃에서 시작되어 시료량의 변화에 대한 영향이 별로 크지 않음을 알 수 있다. 1차 분해는 299.3, 184.0, 194.6℃에서 분해가 완료되며 분해율은 65, 50, 58%를 나타낸다. 2차 분해는 1차분해완료와 동시에 완만하게 일어나 476.1, 482.7, 532.0℃에서 75, 85, 90% 분해가 완료되어 시료량이 증가함에 따라 분해율이 증가함을 알 수 있다. 4-NPH의 경우 TG-MS분석에 의하면 질소(N_2), aniline, nitrobenzene, nitrosobenzene, p-nitroaniline이 나오는 것으로 보고되어있다⁶⁾.

(3) BH

분위기기체가 공기인 경우 BH는 두단계에 걸쳐서 분해가 일어난다. 첫번째 분해는 143.0, 149.1, 154.7℃에서 일어나 시료량이 5.82, 11.48, 21.32mg으로 증가할 수록 분해개시 온도는 높은 온도쪽으로 이동함을 알 수 있다. 1차 분해는 239.8, 215.1, 272.7℃에서 분해율 90%를 나타내면서 분해가 완료된다. 2차 분해는 1차분해가 완료됨과 동시에 일어나 265.6, 284.1, 299.2℃에서 분해율 100%로서 완료된다.

분위기기체가 질소인 경우, 분해개시온도는 분위기기체가 공기일때 보다 낮은 온도쪽으로 이동하여 131.3, 136.3, 156.9℃에서 각각 분해가 개시되어 239.1, 254.0, 270.2℃에서 분해율 95%를 나타내면서 완료된다. 2차분해는 254.1, 270.2, 228.1℃에서 100% 분해되면서 완료된다. BH의 경우, 분해개시온도나 분해종료온도 모두 시료량이 증가함에 따라 고온쪽으로 이동함을 알 수 있고 분해율에는 별 영향을 끼치지 않았음을 알 수 있다.

나. 승온속도 변화영향

(1) 2-NPH

분위기기체가 공기이고 시료량을 10.28~11.65mg으로 한 다음, 승온속도를 5, 10, 20℃/min으로 변화시키면서 2-NPH를 열 분해 시키었을 때 분해는 주로 2회에 걸쳐서 일어난다.

첫번째 분해는 60.3, 62.3, 97.1℃에서 일어나 202.5, 217.6, 214.3℃에서 분해율 45~65%를 나타내면서 분해가 완료된다. 1차 분해개시온도나 분해종료온도도 모두 승온속도에 영향을 별로 받지 않는다. 2차 분해의 경우 1차 분해에 끝이어서 일어나면서 556.0, 567.2, 599.0℃의 비교적 높은 온도에서 85~100%의 분해율을 나타내면서 분해가 완료된다. 분위기 기체가 질소인 경우, 1차 분해는 62.8, 61.9, 66.1℃에서 일어나 213.5, 224.0, 224.1℃에서 완료되며 이때의 분해율은 50~68% 사이로 승온속도가 증가 할 수록 1차분해 개시 및 종료온도가 고온부로 약간 이동함을 알 수 있다. 2차 분해는 1차분해 완료와 동시에 완만하게 일어나 557.7, 584.4℃에서 80~92%의 분해율을 나타내면서 완료된다.

(2) 4-NPH

분위기기체가 공기일 때, 시료량을 8.48~10.62mg하고 승온속도를 5, 10, 20℃/min으로 변화시키었을 때 4-NPH의 TGA에 의해 분해는 두 번에 걸쳐서 일어난다. 첫번째 분해는 95.7, 94.9, 99.7℃에서 시작되어 219.5, 184.0, 196.2℃에서 분해율 50~55%를 나타내며 종료된다. 분해개시온도는 승온속도증가와 더불어 증가하나 분해종료온도, 분해율은 승온속도의 영향을 크게 받지 않는다. 2차 분해는 1차 분해종료와 동시에 시작되어 각각 승온속도에 따라 499.0, 482.7, 565.0℃까지 분해되며 분해율 85~90%를 나타낸다.

분위기기체가 질소인 경우 시료량 9.87~10.95mg으로 하여 승온속도를 변화시키면서 TGA를 이용 열분해시켰을 때, 두 번에 걸쳐 분해가 일어난다. 첫번째 분해는 82.5, 83.3, 86.7℃로 승온속도가 증가함에 따라 약간씩 증가하는 것을 알 수 있다. 1차 분해는 181.1, 192.5, 197.3℃에서 분해율 40~55%를 나타내면서 종료된다. 2차 분해는 1차분해가 완료됨과 동시에 일어나는데 각각 511.9, 592.0, 568.3℃에서 열분해가 완료되며, 이때 분해율은 60~75% 정도로 비교적 낮은 분해율을 나타낸다.

(3) BH

분위기기체가 공기일 때, 시료량을 10.82~11.48mg으로 하고 승온속도를 5, 10, 20℃/min으로 증가시키면서 TGA를 이용하여 열분해시켰을 때, BH는 두 단계에 걸쳐서 분해가 일어난다. 첫번째 분해는 137.1, 149.1, 144.1℃에서 시작되어 238.2, 255.1, 276.3℃에서 분해율 90%를 나타내면서 종료된다.

분위기기체가 질소이고 시료량이 11.19~11.39mg, 그리고 승온속도를 5, 10, 20℃/min으로 증가시키면서 TGA를 이용하여 열분해시켰을 때 분해곡선은 2개로 나타난다. 첫번째 분해곡선은 744.1, 136.7, 156.9℃에서 일어나 235.6, 254.9, 271.9℃에서 분해가 종료되며 이때 분해율은 95% 정도 완료된다. 두번째 분해는 첫번째 분해가 완료됨과 동시에 일어나 244.6, 270.2, 289.2℃에서 100%완료된다. 분해개시온도나 분해종료온도는 승온속도의 영향을 받아 높은 온도쪽으로 이동하나 분해율은 승온속도에 관계없이 일정함을 알 수 있다.

3. ARC에 의한 위험성평가

하이드라진 유도체 2-NPH, 4-NPH, BH에 대한 실험결과중 요약분은 <표4-1>에 나타냈고 자세한 데이터는 부록 IV에 실었다. ARC에 의한 위험성평가중 slope sensitivity 의 차이가 이들 열분해에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 또한 측정결과중 2-NPH와 4-NPH는 일본의 Ando⁶⁾ 데이터와 비교가능 한 것을 비교하였다.

가. <표4-1>에서 2-NPH의 경우 발열개시온도는 slope sensitivity가 0.02℃/min일때 106.11℃, 0.01℃/min일 때 103.07℃로서 slope sensitivity차이에 의한 발열개시온도의 차이는 거의 없었다[그림4-1].

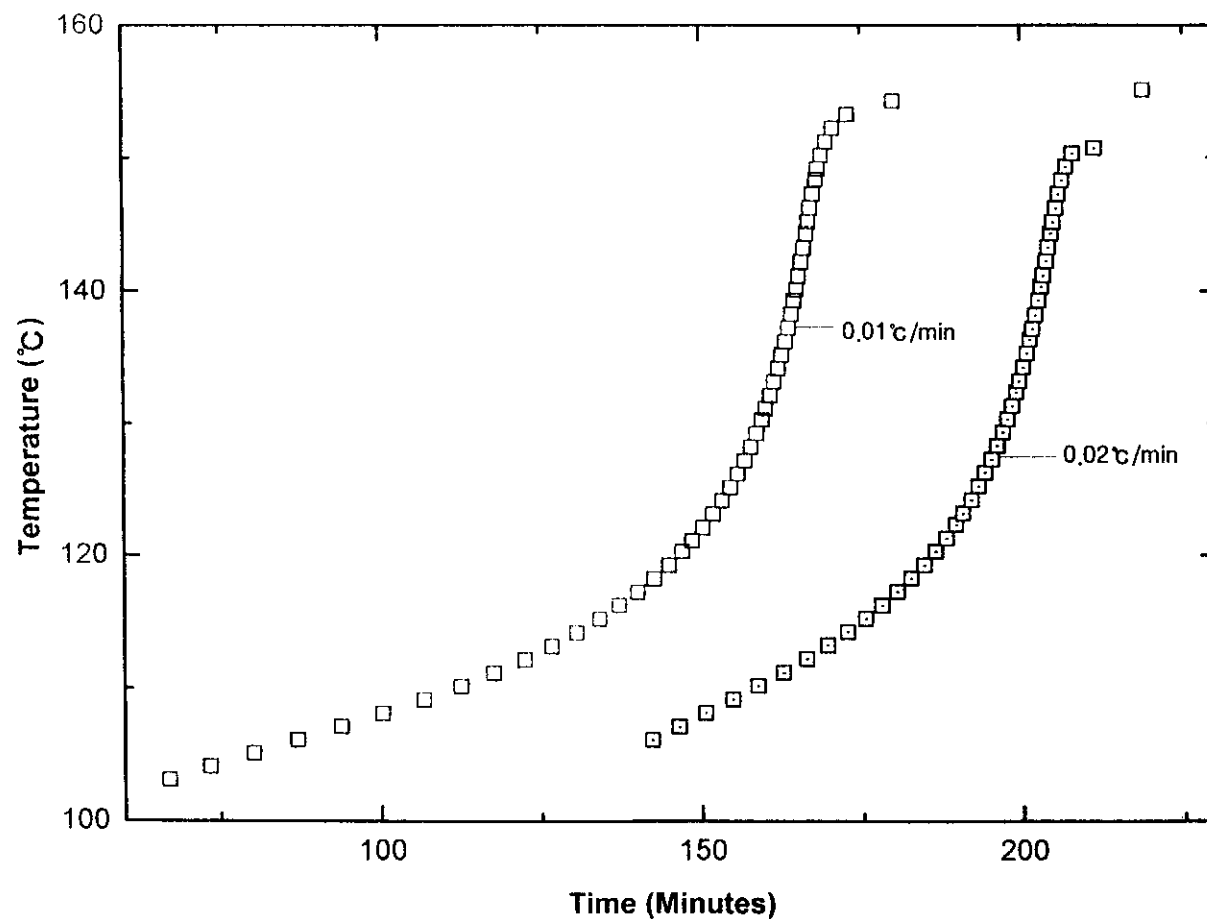
나. 4-NPH의 경우, 발열곡선이 두 개로 나타난다. 첫번째 발열곡선은 slope sensitivity가 0.02℃/min일 때 117.79℃, 0.01℃/min일 때, 91.48℃이다. slope sensitivity가 0.01℃/min일때가 0.02℃/min일 때 보다 낮은 온도에서 발열이 시작되었다. 2차발열은 slope sensitivity 0.02℃/min일 때 218.17, 0.01℃/min일 때 207.28℃로서 2차발열 역시 slope sensitivity 0.01℃/min일때가 0.02℃/min일때보다 낮은 온도에서 발열이 시작되었다.

다. BH의 경우, slope sensitivity가 0.02℃/min일때 발열곡선이 두개로 나타난다. 즉 151.36, 363.96℃인데, 두번째 발열곡선은 반응이 종료될때까지 지속된다. slope sensitivity가 0.01℃/min에서도 발열곡선이 두개로 나타나는데 50.59, 109.64℃이다 [그림4-2]. 0.02℃/min일때와 비교해보면 slope sensitivity 0.01℃경우가 0.02℃일 때 보다 낮은 온도에서 발열이 시작된다.

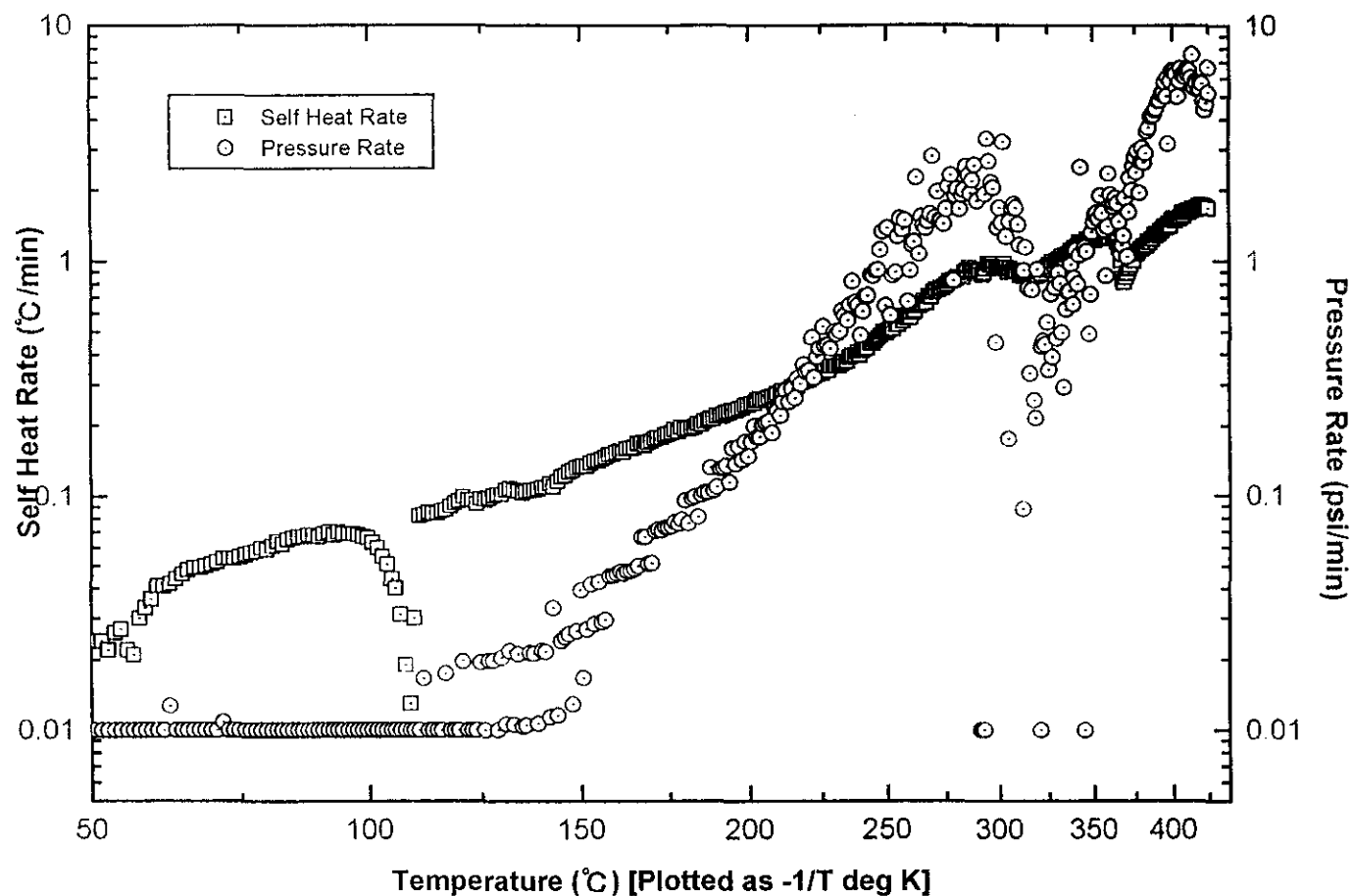
라. 2-NPH의 경우, 최대자기발열속도는 slope sensitivity 0.01℃/min인 경우 2.68℃/min, 0.02℃/min일 때 2.79℃/min으로서 거의 비슷하였다[그림4-3].

〈표4-1〉 하이드라진 유도체 ARC 결과 요약

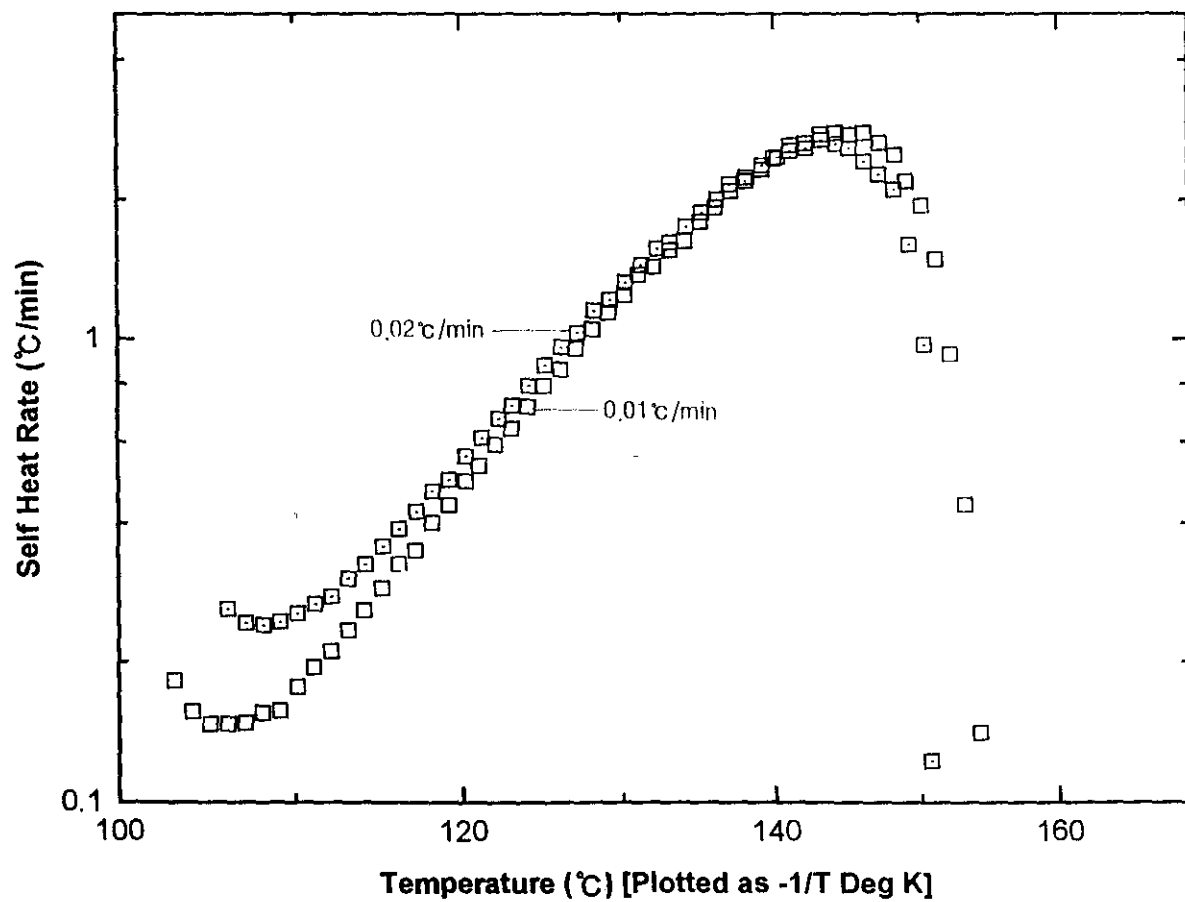
시료명	실 험 조 건				실 험 결 과					
	용기 (Bomb)	용기무게 (g)	시료무게 (g)	slope sensitivity (℃/min)	발열개시 온 도 (T ₀ ,℃)	최대자기 발열속도 (℃/min)	최대반응 속도에서의 온도(℃)	최대반응 속도에서의 압력(psi)	최대반응 속도에 이르기까지 시간(분)	최종단열 온도 (℃)
2 - NPH	Hast-C	20.75	1.02	0.02	106.11	2,680	143.24	67.2	62.00	150.67
	Hast-C	20.54	1.01	0.01	103.07	2,790	144.26	91.2	151.89	155.03
4 - NPH	Hast-C	21.13	1.03	0.02	117.79	28,000	137.55	43.7	99.85	190.35
					218.17	-	-	-	-	(425)
	Hast-C	21.37	1.01	0.01	91.48	1,700	147.55	160.7	611.01	156.64
					207.28	-	-	-	-	(425)
BH	Titanium	6.65	1.0	0.02	151.36	0.204	260.48	129.5	750.76	312.47
					363.96	-	-	-	-	(425)
	Titanium	6.63	1.0	0.01	50.59 109.64	0.090	91.61	22.0	1,305.14	385.31



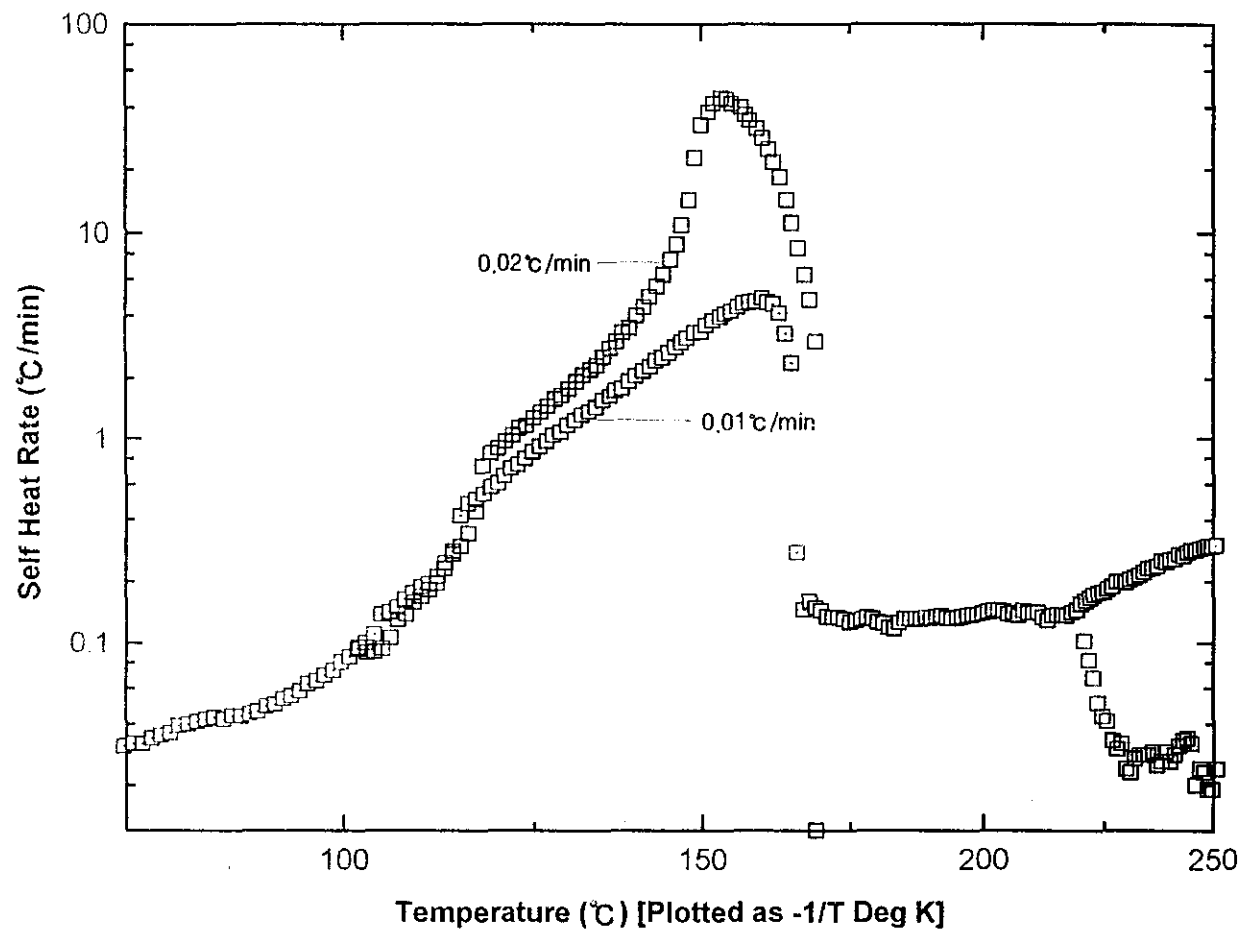
[그림 4-1] 2-NPH slope sensitivity 가 0.01, 0.02℃ 일때의 시간에 대한 온도 곡선



[그림 4-2] BH의 ARC에 의한 열분해시 자기발열속도

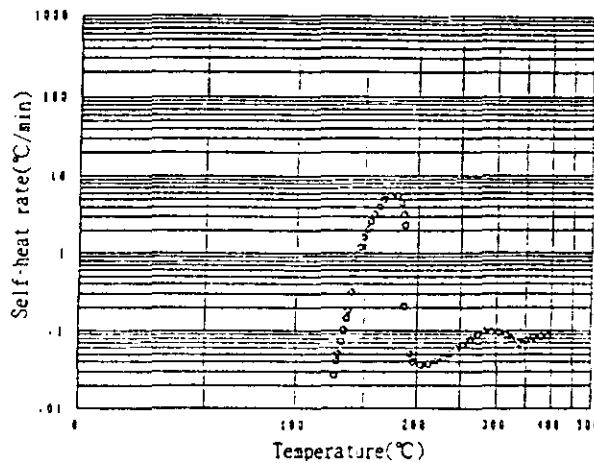


[그림 4-3] 2-NPH slope sensitivity 가 0.02, 0.01°C 일때의 온도에 대한 자기발열속도 곡선



[그림 4-4] 4-NPH 의 ARC에 의한 열분해시 자기발열속도 곡선

4-NPH이 경우에는 slope sensitivity가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 첫째 곡선에서 $28^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 자기발열속도를 나타내고 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 $1.70^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 자기발열속도를 나타낸다[그림4-4]. 일본의 Ando⁶⁾도 4-NPH에 대해 이와 유사한 자기발열속도 곡선을 보여주고 있다[그림4-5]. BH의 경우 slope sensitivity가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 $0.204^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 자기발열속도를 나타낸다.



[그림 4-5] 4-NPH의 ARC에 의한 열분해시 자기발열속도 곡선

마. 2-NPH의 경우 자기발열속도가 최대가 되는 온도, 즉 최대 반응속도를 나타내는 온도는 slope sensitivity가 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 143.24°C , $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 144.26°C 로서 slope sensitivity 차이에 의한 최대반응속도에서의 온도차이는 거의 없었다.

4-NPH의 경우, 최대반응속도에서의 온도는 slope sensitivity가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 137.55°C , $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 147.55°C 로서 slope sensitivity가 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 보다 약간 높은 온도쪽으로 이동한다. BH의 경우 최대반응속도에서의 온도는 slope sensitivity가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 261.49°C , $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 284.13°C 였다.

바. 최대반응속도에서의 압력도 2-NPH의 경우, slope sensitivity가 0.02℃/min일 때 67.2psi, 0.01℃/min일 때 91.2psi를 나타내어 slope sensitivity가 0.01℃/min일때가 0.02℃/min일때보다 높았다. 이때 압력은 온도에 대해 비례하여 증가하고 있다[그림4-6].

4-NPH의 경우 slope sensitivity가 0.02℃/min일 때 43.7psi, 0.01℃/min일 때 238.1psi로서 0.01℃/min일 때 압력이 0.02℃/min일 때 압력보다 높았다. BH의 경우, slope sensitivity가 0.02℃/min일 때 131.4psi, 0.01℃/min일 때 346.4psi 이었다.

사. 발열개시부터 최대반응속도에 도달되기까지의 시간 (time to maximun rate, tmr) 은 2-NPH의 경우 slope sensitivity가 0.02℃/min일 때 69.09분 이었고 slope sensitivity가 0.01℃/min일 때 151.89분으로 slope sensitivity가 0.02℃/min일때가 0.01℃/min일때 보다 작은 tmr을 갖고 있음을 알 수 있다. 즉, slope sensitivity가 커 질수록 최대반응속도에 도달하는 시간이 단축된다<표4-2>.

〈표 4-2〉 실험결과 보정

(): Ø 보정값

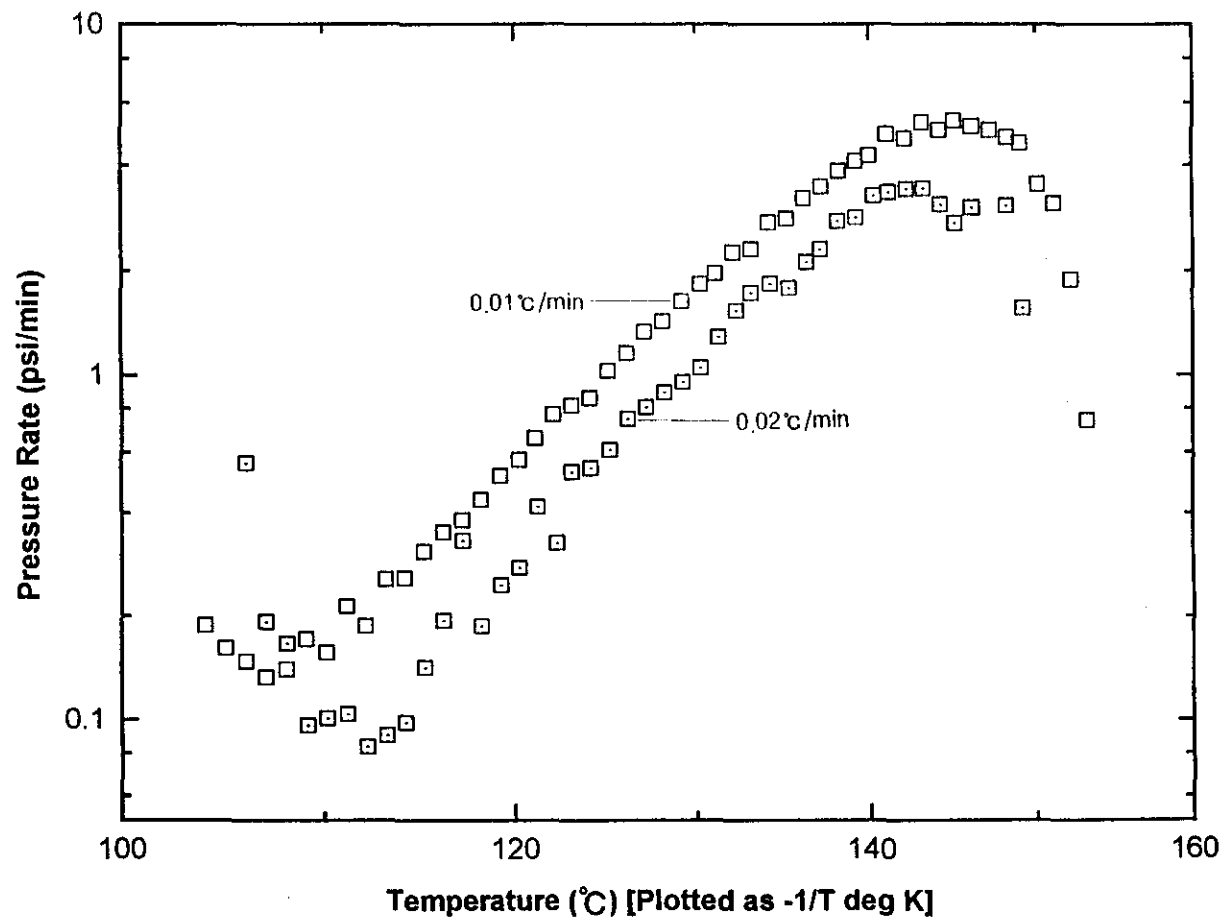
자료명	slope senci. (℃/min)	열보정계수 Ø	단열온도 상승 (℃)	단열온도 상승 (℃)	tmr (min)
2-NPH	0.02	1.38	91.92 (126.85)	150.67 (232.96)	62.0 (45.0)
	0.01	1.39	41.96 (58.15)	155.03 (161.22)	151.89 (109.7)
4-NPH	0.02	1.34	72.26 (96.47)	190.35 (214.26)	99.85 (75.5)
	0.01	1.40	54.76 (76.66)	156.64 (168.14)	518.0 (370.0)
BH	0.02	1.24	161.61 (200℃)	312.47 (351.36)	750.7 (605.5)
	0.01	1.26	58.04 (73.13)	108.63 (123.72)	1,305 (1,035)

4-NPH의 경우 slope sensitivity가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 99.85분, $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 370.0분 으로서 slope sensitivity가 클수록 t_{mr}은 작아진다[그림4-7].

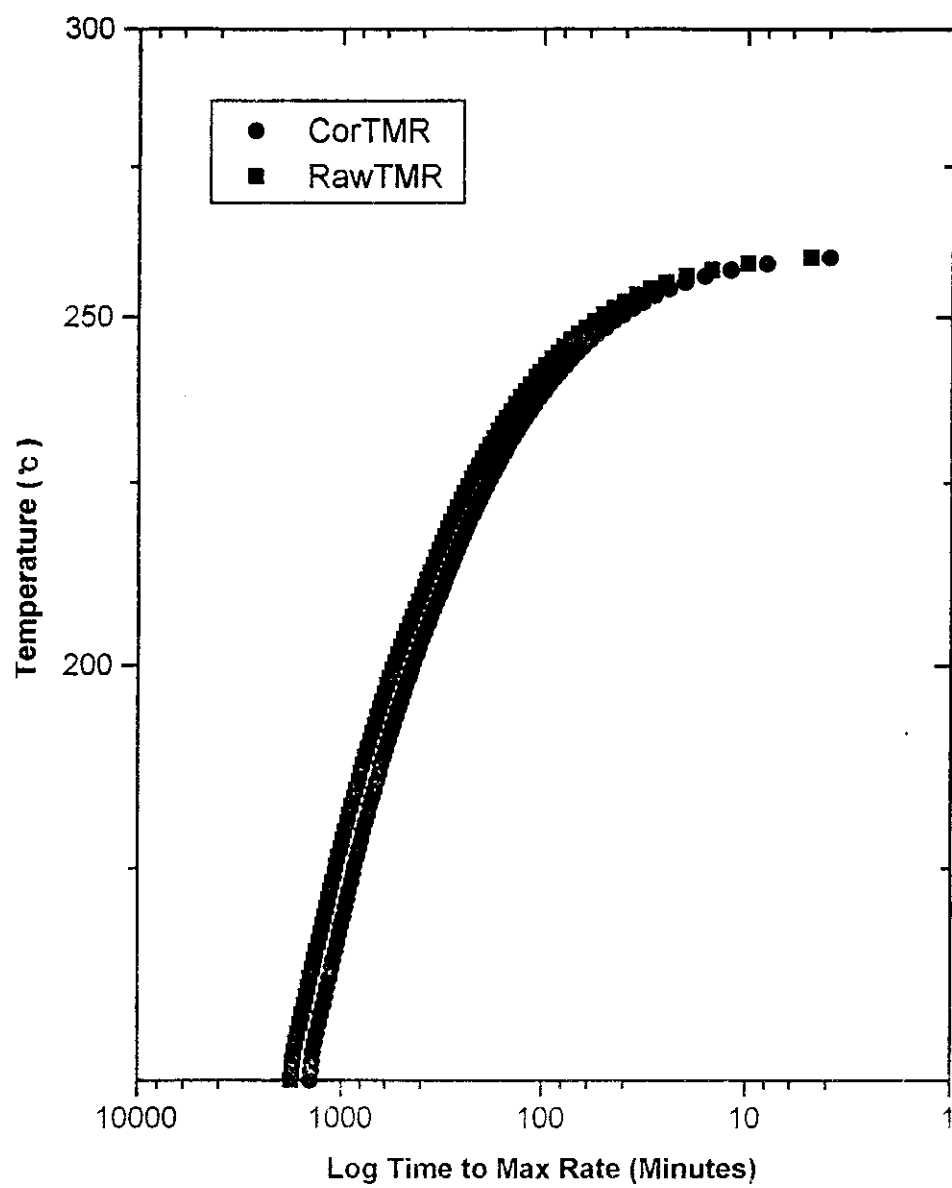
BH의 경우 slope sensitivity가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 t_{mr}은 605.5분 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 1.035분 으로 매우 크게 나타난다.

아. 반응이 종료되는 최종단열온도는 2-NPH의 경우 slope sensitivity가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 150.67°C , $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 155.03°C 로서 거의 같았다. 4-NPH의 경우, slope sensitivity가 $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 190.35°C , $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 156.64°C 였다. BH의 경우 slope sensitivity $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 312.47°C $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 108.63°C 였다.

여 백



[그림 4-6] 2-NPH 의 ARC 열분해시 온도에 대한 압력곡선

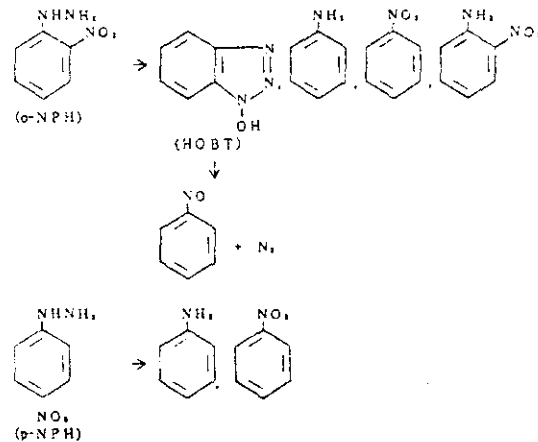


[그림 4-7] 4-NPH 의 ARC 열분해시 최대반응속도에 도달되기까지 시간(tmr)에 대한 온도 곡선

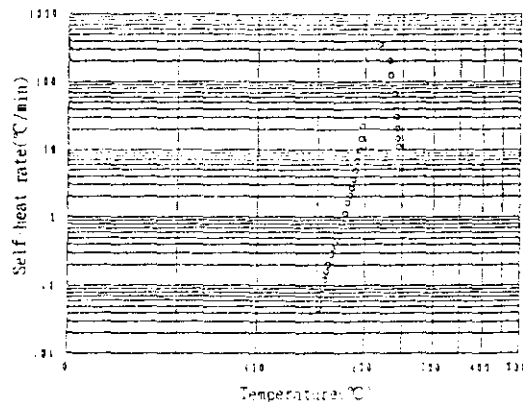
제 5 장 결론

이성질체 2-NPH, 4-NPH 및 BH에 대해서 DSC(POSC), ARC및 TGA로 열분해특성을 측정해본 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 2-NPH이 DSC곡선에 있어서 제 1단계 발열은 주로 분자내 탈수반응에의 1- hydroxybenzotriazole(HOBT)의 생성에 기인한다고 생각된다⁶⁾([그림5-1], [그림5-2]).



[그림 5-1] 2-NPH, 4-NPH 열분해 생성물



[그림 5-2] HOBT의 ARC에 의한 열분해 자기발열 곡선

2. 2-NPH의 제1단계 발열은 치환기의 해리에 의한 아닐린, 나트로벤젠 및 2-니트로아닐린도 생성된다.

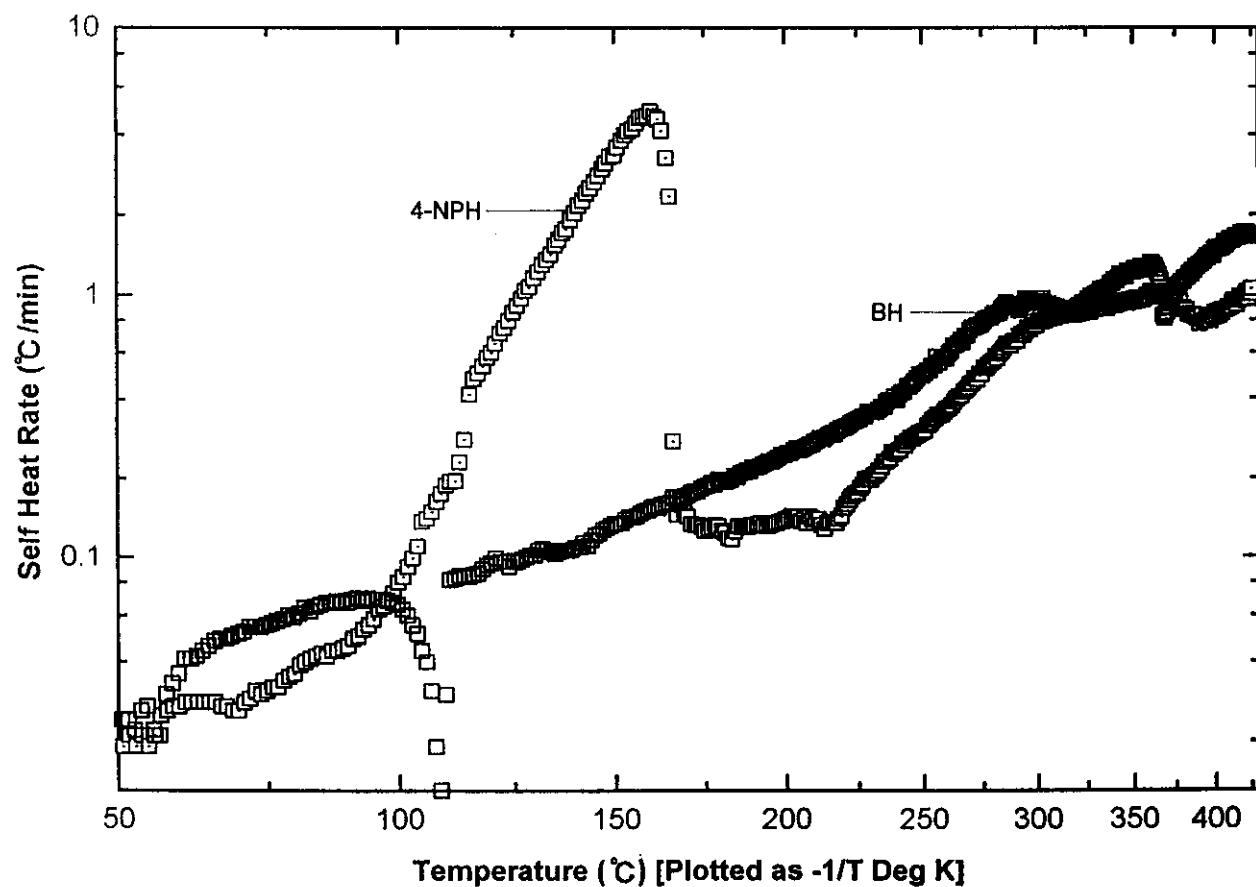
3. DSC열분해곡선에서 제2단계 발열은 제1단계의 발열에서 생성된 HOBT의 열분해에 의해 생성된 것이다.

4. 4-NPH의 DSC곡선에서 발열은 주로 치환기의 해리에 의한 아닐린 및 니트로벤젠의 생성에 기인된다.

5. 2-NPH는 치환기가 서로 벤젠핵에서 1,2위치에 있어 분자내반응을 일으켜 HOBT라는 중간생성물의 생성이 용이하나 4-NPH는 2-NPH에 비해 치환기의 위치가 분자내 축합반응을 하기가 어렵다. 이러한 이유로 2-NPH가 4-NPH보다 발열개시온도가 낮다.

6. NPH보다 BH가 발열개시온도가 높은 것은 BH의 amide aomd가 상대적으로 더 안정되어 있고 2-NPH에서 같은 분자내 재배열(rearrangement)이 일어나기 어렵기 때문으로 생각된다 ([그림5-3]).

위와같은 결론과 부록에 있는 하이드라진 유도체의 열안전성에 관한 상세한 자료는 이들 물질을 저장, 운송, 취급시 아주 중요한 자료로서 활용 할 수 있다. 또한 열위험성이 평가되어 있지 않은 이와 유사한 화학적인 구조를 갖고 있는 하이드라진 유도체의 열위험성을 예측하는데 활용 할 수 있다. 또한 물질안전보건자료(MSDS)작성시 화재, 폭발 위험성에 대한 자료로서 활용 할 수 있다.



[그림 5-3] 4-NPH, BH의 ARC에 의한 자기발열 속도 곡선 (slope sensitivity 0.01 °C/min)

사업장에서는 산업안전보건법상 폭발성 물질로 규정되어 있는 하이드라진 유도체의 위험성을 이해 할 수 있고 또한 작업자의 안전 기술 교육자료로도 활용 할 수 있다. 또한 하이드라진 유도체를 사용하는 공정에서는 운전상의 한계조건 수립이나 비상시 예방대책 수립에도 활용이 가능하다. 당 공단 기술지도원 에서도 하이드라진 유도체를 이해하고 사업장 기술지도 및 교육시 활용이 가능하다.

본 연구가 화학물질로 인한 화재·폭발사고와 같은 중대 산업 사고를 예방하는데 크게 기여 할 수 있게 되기를 바란다.

참고문헌

1. CRC Handbook of chemistry and physics. special student Ed., DAVID.R.LIDE 73ed. 1992~1993
2. 反応性化学物質と 火工品の 安全. 吉田忠雄 田村昌三/編著, 大成出版社. 1988.
3. 化学薬体品の安全, 反応性化学薬品の火災爆發危険性の評價と對策. 吉田忠雄 / 編著, 大成出版社, 1982
4. 혼합위험물질의 열분해 특성에 관한 연구. 한국산업안전공단. 연구보고서. 화안연 96-3-11. 1996
5. PDSC ; ARC Experimental Manual, CSI. (1991)
6. Relationship between Chemical Structure and Thermal Stability of Reactive chemicals (3rd Report). T. ANDO, Y.FUJIMOTO. Research Report of the Reserch Institute of Industrial safety, Japan. 1993.
7. Prediction of Thermal Hazard Data of Benzene Derivatives by Multivariate statistical Analysis On their Chemical Structure, Y.FUJIMOTO, T.ANDU, H.ITAGAKI, S.MORISAKI, Research Report of the Reserch Institute of Industrial safety, Japan RIIS-SRR-90, 1990.
8. Study on the Relationship between Chemical Structure and Thermal Stability of Reactive Chemicals(1st Report), T.ANDU, So Morisaki, Research Report of the Research Institute of Industrial safety, Japan, 1986.

9. Study on the Relationship between Chemical Structure and Thermal Stability of Reactive chemicals(2nd Report), T.ANDO, Reserch Report of the Reserch Institute of Industrial safety, Japan. 1991.
10. ニトロ化合物の熱反応性(第11報). モノニトロトルエンおよび ジニトロトルエン異性体の熱反応性の比較. 原泰毅外二人. [業火薬協会誌. 日本 Vol.38, No.6, 1977.
11. Influence of Fuctional Groups on Thermal Explosion of Nitrobezene Derivatives, Y.FUJIMOTO. Research Reports of National Institute of Industrial Safety, Japan, RIIS-RR-94 (1994)
12. 芳香族化合物のスルホン化反応の熱的危険性解析, 宮田榮三郎外 三人, 安全工学, 日本, Vol. 37. No.3 (1998)

부 록

- I . 하이드라진 유도체의 물리적성질
- II . 하이드라진 유도체의 DSC(PDSC) 측정결과
- III . 하이드라진 유도체의 TG 측정결과
- IV . 하이드라진 유도체의 ARC 측정데이터

여 백

부록 I. Hydrazine 화합물의 구조와 성질

연번	화 합 물 명	화 학 식	분자량 (Mol. wt)	외 관	끓는점 (b. p. °C)	녹는점 (m. p. °C)	밀 도 (density)	굴절도 (n _D)	용 해 도
1	1-acetyl-2-phenyl-	CH ₃ CONHNHC ₆ H ₅	150.18	에테르냄새	-	130.2	-	-	w, al, bz, chl
2	allyl-	CH ₂ =CHCH ₂ NHNH ₂	72.11	-	122 ⁴⁰	-	-	-	w, eth, chl
3	1,2-bis (4-aminophenyl) or p,p' hydrazine dianiline-	4-H ₂ NC ₆ H ₄ NHNHC ₆ H ₄ NH ₂ (-4)	214.27	-	-	145	-	-	al, eth
4	benzyl-	C ₆ H ₅ CH ₂ NHNHCH ₂ C ₆ H ₅	212.29	알코올냄새	103 ⁴¹	26	-	-	w, al, eth
5	1-benzyl-2-(4-tolyl)-	4-NH ₂ C ₆ H ₄ NHNHCH ₂ C ₆ H ₅	212.29	-	212 ¹²	-	-	-	-
6	2-bromophenyl-	2-BrC ₆ H ₄ NHNH ₂	187.04	-	-	48	-	-	al, eth
7	4-Bromophenyl-	4-BrC ₆ H ₄ NH ₂	187.04	-	-	108	-	-	al, eth
8	1-butyl-1-phenyl-	C ₆ H ₅ N(C ₄ H ₉)NH ₂	164.25	-	250 ⁷⁶	-	-	-	-
9	1,2-diallyl-	CH ₂ =CHCH ₂ -NHNH-(CH ₂ CH=CH ₂)	112.17	-	145 ⁷²	-	-	-	-
10	1,2-dibenzoyl-	C ₆ H ₅ CONHNHCOC ₆ H ₅	240.26	-	-	241	-	-	-
11	1,2-dibenzoyl-1,2-dimethyl-	C ₆ H ₅ CON(CH ₃)N(CH ₃)COC ₆ H ₅	268.32	-	-	85~6	-	-	al
12	1,1-dibenzyl-	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ NNH ₂	212.29	결정	-	65	-	-	al, eth
13	1,2-diisobutyl-	i-C ₄ H ₉ NHNH-i-C ₄ H ₉	144.26	-	63 ¹⁰	-	0.8002 ^{21/4}	1.4276	al, ace, eth, bz
14	2,4-dichlorophenyl-	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ NHNH ₂	177.03	-	-	94	-	-	al, eth
15	1,1-diethyl-	(C ₂ H ₅) ₂ NNH ₂	98.15	-	98 ^{77/96}	-	0.8004 ^{21/4}	1.4214 ²⁰	w, al, eth, bz
16	1,2-diethyl	C ₂ H ₅ NHNHC ₂ H ₅	98.15	-	85~6	-	0.797 ²⁰	1.4204 ²¹	al, bz, eth

다음 페이지에 계속 ...

연번	화 합 물 명	화 학 식	분자량 (Mol.wt)	외 관	끓는점 (b.p, °C)	녹는점 (m.p, °C)	밀 도 (density)	굴절도 (n _D)	용 해 도
17	1,1-dibenzyl-	(CH ₂) ₂ NNH ₂	60.10	-	63	-	0.7914	1.4075	w,al,eth
18	1,2-dibenzyl-	CH ₂ NHNHCH ₂	60.10	-	81	-	0.8274	1.4219	w,al,eth
19	1,2-dibenzyl,dihydrochloride-	CH ₂ NHNHCH ₂ ·2HCl	133.02	-	-	170	-	-	w,al
20	2,3-dimethylphenyl-	[2,3-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃]NHNH ₂	136.20	침상,알코올냄새	-	111.2	-	-	al,eth
21	2,4-dimethylphenyl-	[2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃]NHNH ₂	136.20	침상,에테르냄새	-	85	-	-	al,eth
22	2,5-dimethylphenyl-	[2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃]NHNH ₂	136.20	침상	-	78	-	-	al,eth,ace,bz
23	2,6-dimethylphenyl-	[2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃]NHNH ₂	136.20	침상	-	46	-	-	-
24	3,4-dimethylphenyl-	[3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃]NHNH ₂	136.20	침상,에테르냄새	-	57	-	-	-
25	1,2-di- α -naphthyl-or 1,1-Hydrazonaphthalence-	α -C ₁₀ H ₇ NHNH- α -C ₁₀ H ₇	284.36	옅은석유 에테르냄새	-	153	-	-	eth,bz
26	1,2-di- β -naphthyl-or 2,2-Hydrazonaphthalence-	β -C ₁₀ H ₇ NHNH- β -C ₁₀ H ₇	284.36	붉은색	-	140.1	-	-	-
27	2,4-dinitrophenyl-	[2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃]NHNH ₂	198.14	붉은색,알코올냄새	-	194	-	-	-
28	2,6-dinitrophenyl-	[2,6-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃]NHNH ₂	198.14	붉은색,알코올냄새	-	14	-	-	-
29	1,1-diphenyl-	(C ₆ H ₅) ₂ NNH ₂	184.24	액체	40/20	49.52	1.190	-	al,eth,bz,chl
30	1,2-diphenyl-or Hydrazobenzene-	C ₆ H ₅ NHNHC ₆ H ₅	184.24	알코올,에테르냄새	-	131	1.158	-	al
31	1,2-diisopropyl-	(CH ₃) ₂ CHNHNHCH(CH ₃) ₂	116.24	-	125.63	-	0.7894	1.4173	al,eth,ace,bz
32	1,1-di-4-tolyl-	(4-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ NNH ₂	212.29	알코올냄새	-	93	-	-	al
33	1,2-di-(2-tolyl)-or o-Hydrazotoluene-	(2-CH ₃ C ₆ H ₄)NHNH(C ₆ H ₄ CH ₃ -2)	212.29	알코올냄새	-	165	-	-	al,eth,bz
34	1,2-di-(3-tolyl)-or m-Hydrazotoluene-	(3-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂ NHNH(C ₆ H ₄ CH ₃ -3)	212.29	석유,에테르냄새	224	38	-	-	al,eth,bz

다음 페이지에 계속 ...

연번	화 합 물 명	화 학 식	분자량 (Mol. wt)	외 관	끓는점 (b.p. °C)	녹는점 (m.p. °C)	밀 도 (density)	굴절도 (n _D)	용 해 도
35	1,2-di-(4-tolyl)- or p-Hydrazotoluene-	(4-CH ₃ C ₆ H ₄)NHNH(C ₆ H ₄ CH ₃ -4)	212.29	-	-	135	0.957 ³⁷⁴	-	al, eth, bz
36	1-isobutyl-1-phenyl-	i-C ₄ H ₉ N(C ₆ H ₅)NH ₂	164.25	-	-	240.5	0.9633	-	-
37	ethyl-	C ₂ H ₅ NHNH ₂	60.11	-	101	-	-	-	wal, eth, ace, bz
38	1-ethyl-1-phenyl-	C ₂ H ₅ N(C ₆ H ₅)NH ₂	136.20	-	-	-	-	1.5711 ³⁰	al, eth, ace, chl
39	1-ethyl-2-phenyl-	C ₂ H ₅ NHNHC ₆ H ₅	136.20	-	240 ³⁹ , 110 ⁴⁴	-	1.0150	1.5676 ³⁰	al, eth, bz, chl
40	methyl-	CH ₃ NHNH ₂	46.07	-	87.5 ³⁰	-52.4	0.874 ²⁵	1.4325 ²⁶	wal, eth
41	1-methyl-1-phenyl-	C ₆ H ₅ N(CH ₃)NH ₂	122.17	-	227 ³⁵ , 131 ³⁸	-	1.0401 ³⁷⁴	1.5691 ³⁰	al, eth, bz, chl
42	1-methyl-2-phenyl-	CH ₃ NHNHC ₆ H ₅	122.17	-	230 ³⁸ , 112 ⁴⁴	-	1.0320 ³⁷⁴	1.5733 ³⁰	al, eth, bz, chl
43	1-methyl-2-(3-tolyl)-	(3-CH ₃ C ₆ H ₄)NHNHCH ₃	136.20	노란색	-	59.61	1.0265 ³⁷⁴	-	al, bz
44	1-methyl-2-(4-tolyl)-	(4-CH ₃ C ₆ H ₄)NHNHCH ₃	136.20	노란침상, 에테르냄새	-	91	-	-	al, eth, bz
45	α-naphthyl-	α-C ₁₀ H ₇ NHNH ₂	158.20	-	205 ³¹	117	-	-	al, eth, bz, chl
46	β-naphthyl-	β-C ₁₀ H ₇ NHNH ₂	158.20	-	-	124.5	-	-	al, bz
47	2-nitrophenyl-	(2-O ₂ NC ₆ H ₄)NHN ₂	153.14	붉은침상 결정	-	90.2	-	-	w
48	3-nitrophenyl-	(3-O ₂ NC ₆ H ₄)NHN ₂	153.14	붉은침상 결정	-	93	-	-	chl
49	4-nitrophenyl-	(4-O ₂ NC ₆ H ₄)NHN ₂	153.14	붉은색	-	158	-	-	chl, chl
50	1-pentyl-2-phenyl(d)-	C ₅ H ₁₁ NHNHC ₆ H ₅	178.28	-	173.5 ³⁰	-	0.986 ³⁰	1.5523 ³⁰	eth
51	1-isopentyl-1-phenyl-	i-C ₅ H ₁₁ N(C ₆ H ₅)NH ₂	178.28	-	-	236	0.9588 ²⁵	-	-
52	phenyl-	C ₆ H ₅ NHNH ₂	108.14	-	243, 115 ¹⁰	19.8	1.0986 ³⁷⁴	1.6084 ³⁰	al, eth, ace, chl
53	phenyl, hemihydrate-	C ₆ H ₅ NHNH ₂ ·1/2H ₂ O	117.15	-	120 ¹²	24	1.0970 ³⁵²⁰	1.6081 ³⁰	-
54	phenyl, hydrochloride-	C ₆ H ₅ NHNH ₂ HCl	144.60	-	-	243	-	-	wal
55	1-pentyl-2-(2-tolyl)-	(2-CH ₃ C ₆ H ₄)NHNHC ₆ H ₅	198.27	-	-	101-2	-	-	eth, bz

다음 페이지에 계속 ...

여 백

부록 II. 하이드라진 유도체 DSC 결과

일련 번호	물질명	실 험 조 건			실 험 결 과					비 고
		분위기기체 압력 (Psi)	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	발열개시온도		발열최고 온도 (℃)	발열종료 온도 (℃)	발열량 (cal /g)	
					Ta (℃)	To (℃)				
1 - 1	2-NPH (2-nitro phenyl hydrazine)	공기 , 대기압	1.01	10	165	172.34	183.96	193	25.47	
					194	196.30	207.51	225	27.00	
1 - 2		" , 100	0.97	10	151	169.72	184.05	195	97.95	
					195	195.86	207.05	221	55.82	
1 - 3		" , 200	0.97	10	145	166.52	183.44	195	123.20	
					194	195.16	208.59	223	66.94	
1 - 4		" , 대기압	1.02	5	155	162.88	173.73	184	41.16	
					184	188.67	200.92	216	46.37	
1 - 5		" , "	1.01	10	165	172.34	183.96	193	25.47	
					194	196.30	207.17	225	27.00	
1 - 6		" , "	0.92	20	172	185.35	196.28	205	38.97	
					205	208.35	218.92	235	47.77	
1 - 7		" , "	0.50	10	166	172.93	180.92	189	6.136	
					193	194.67	205.04	226	9.84	
1 - 8		" , "	1.01	10	165	172.34	183.96	193	25.47	
					194	196.30	207.51	225	27.00	
1 - 9		" , "	2.09	10	158	174.20	185.40	195	50.15	
					195	198.33	210.12	226	54.44	

다음 페이지에 계속 ...

일련 번호	물질명	실 험 조 건			실 험 결 과					비 고
		분위기기체 압력 (Psi)	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	발열개시온도		발열최고 온도 (℃)	발열종료 온도 (℃)	발열량 (cal /g)	
					Ta (℃)	To (℃)				
1 - 10	2-NPH (2-nitro phenyl hydrazine)	질소 , 대기압	0.90	10	171	173.07	182.12	197	9.44	
					197	200.39	207.53	221	6.50	
1 - 11		" , 100	1.03	10	164	173.75	185.32	196	51.54	
					196	200.54	211.80	226	59.07	
1 - 12		" , 200	1.01	10	168	175.74	186.28	197	60.07	
					197	201.12	212.95	227	69.42	
1 - 13		" , 대기압	0.91	5	164	159.93	169.32	184	6.75	
					184	195.50	199.26	210	4.11	
1 - 14		" , "	0.90	10	171	173.07	182.12	197	9.44	
					197	200.39	207.53	221	6.58	
1 - 15		" , "	0.98	20	174	181.02	192.65	206	13.47	
					206	209.10	217.54	229	10.43	
1 - 16		" , "	0.50	10	168	172.35	179.54	192	4.94	
					192	196.23	204.83	222	6.17	
1 - 17		" , "	0.90	10	171	173.07	182.12	197	9.44	
					197	200.39	207.53	221	6.58	
1 - 18		" , "	2.10	10	163	171.00	182.18	194	19.79	
					194	199.05	210.35	225	26.24	

다음 페이지에 계속 ...

일련 번호	물질명	실험 조건			실험 결과					비 고
		분위기기체 압력 (Psi)	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	발열개시온도		발열최고 온도 (℃)	발열종료 온도 (℃)	발열량 (cal /g)	
					Ta (℃)	To (℃)				
2 - 1	4-NPH (4-nitro phenyl hydrazine)	공기 , 대기압	1.84	10	109	123.71	139.00	148	15.72	
					149	149.15	174.09	191	132.30	
2 - 2		" , 100	2.13	10	105	126.37	132.05	140	5.86	
					140	140.67	156.66	185	103.40	
2 - 3		" , 200	2.14	10	105	126.30	133.85	140	10.54	
					140	140.68	157.45	180	118.00	
2 - 4		" , 대기압	1.87	5	108	122.46	136.54	145	21.65	
					145	145.06	163.57	183	111.00	
2 - 5		" , "	1.84	10	109	123.71	139.00	148	15.72	
					149	149.15	174.09	191	132.30	
2 - 6		" , "	2.18	20	111	121.67	143.20	152	18.10	
					152	152.36	190.17	208	172.20	
2 - 7		" , "	0.62	10	113	122.71	137.74	147	10.73	
					147	147.21	167.61	184	71.26	
2 - 8		" , "	1.20	10	108	124.20	139.85	147	23.87	
					147	147.61	172.61	189	122.50	
2 - 9		" , "	1.84	10	109	123.71	139.00	148	15.72	
					149	149.15	174.09	191	132.30	

다음 페이지에 계속 ...

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과					비 고
		분위기기체 압력 (Psi)	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	발열개시온도		발열최고 온도 (℃)	발열종료 온도 (℃)	발열량 (cal /g)	
					Ta (℃)	To (℃)				
2 - 10	4-NPH (4-nitro phenyl hydrazine)	질소 , 대기압	1.81	10	132	132.14	146.21	152	8.80	
					152	152.97	178.12	196	106.90	
2 - 11		" , 100	2.02	10	124	125.22	142.52	151	6.28	
					151	151.63	178.99	201	99.69	
2 - 12		" , 200	2.13	10	107	122.28	139.96	148	8.28	
					148	149.09	178.28	195	70.85	
2 - 13		" , 대기압	1.99	5	129	132.85	144.71	151	3.98	
					151	151.14	168.71	188	78.71	
2 - 14		" , "	1.81	10	132	132.14	146.21	152	8.80	
					152	152.97	178.12	196	106.90	
2 - 15		" , "	1.89	20	153	153.76	187.13	206	349.80	
					-	-	-	-	-	
2 - 16		" , "	0.60	10	151	153.61	170.12	195	80.15	
					-	-	-	-	-	
2 - 17		" , "	0.97	10	150	150.81	173.11	194	84.87	
2 - 18		" , "	1.81	10	132	132.14	146.21	152	8.80	
					152	152.97	178.12	186	106.90	

다음 페이지에 계속 ...

일련 번호	물질명	실험 조건			실험 결과					비 고
		분위기기체 압력 (Psi)	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	발열개시온도		발열최고 온도 (℃)	발열종료 온도 (℃)	발열량 (cal /g)	
					Ta (℃)	To (℃)				
3 - 1	BH (benzoyl hydrazine)	공기 , 대기압	2.22	10	340	345.19	358.33	370	1.91	
3 - 2		" , 100	2.16	10	361	370.68	380.73	385	4.43	
					329	337.33	350.59	363	71.35	
					368	374.61	379.61	385	7.06	
					328	335.91	345.41	356	72.56	
3 - 4		" , 대기압	1.94	5	376	383.37	386.97	392	5.97	
					321	328.94	345.63	351	31.28	
					353	358.04	362.49	369	1.90	
					-	-	-	-	-	
3 - 6		" , "	2.15	20	-	-	-	-	-	
					352	357.23	372.58	382	3.92	
					376	380.86	395.32	401	36.67	
					332	339.47	348.98	356	2.56	
3 - 7		" , "	0.53	10	356	356.77	367.64	371	30.44	
					331	339.26	350.49	360	3.33	
3 - 8		" , "	1.15	10	348	354.99	372.42	380	26.36	
					337	345.19	358.33	365	1.91	
3 - 9	" , "	2.22	10	363	370.68	380.73	387	4.42		

다음 페이지에 계속 ...

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과					비 고
		분위기기체 압력 (Psi)	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	발열개시온도		발열최고 온도 (℃)	발열종료 온도 (℃)	발열량 (cal /g)	
					Ta (℃)	To (℃)				
3 - 10	BH (benzoyl hydrazine)	질소 , 대기압	2.02	10	364	370.96	384.08	394	3.27	
					408	412.33	423.57	434	10.89	
3 - 11		" , 100	2.13	10	331	339.32	368.76	474	58.24	
3 - 12		" , 200	2.16	10	-	-	-	-	-	
					330	339.11	373.19	381	24.90	
					421	427.21	447.76	454	44.02	
					3 - 13	" , 대기압	2.22	5	368	
		409	412.33	423.57	431				10.89	
3 - 14		" , "	2.02	10	-	-	-	-	-	
3 - 15		" , "	2.16	20	-	-	-	-	-	
					325	332.27	354.16	360	5.21	
3 - 16		" , "	0.53	10	349	355.55	371.93	379	62.82	
					326	333.52	358.28	363	3.93	
3 - 17		" , "	1.06	10	360	366.29	381.39	389	80.41	
					362	370.96	384.08	392	3.27	
3 - 18		" , "	2.02	10	408	412.33	423.57	430	90.89	

부록Ⅲ. 하이드라진 유도체 TG결과

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			비 고
		시 료 량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기기체	분해개시온도 (℃)	분해종료온도 (℃)	분 해 율 (%)	
1 - 1	2-NPH (2-nitro phenyl hydrazine)	6.11	10	공기 (Air)	60.1	211.9	62	
					211.9	569.2	90	
1 - 2		11.69	10	"	62.3	217.6	55	
					217.6	567.2	100	
1 - 3		18.39	10	"	68.7	200.0	30	
					200.0	548.2	90	
1 - 4		10.28	5	"	60.3	202.5	65	
					202.5	556.0	100	
1 - 5		10.78	20	"	97.1	214.3	45	
					214.3	559.0	85	
1 - 6		5.40	10	질소 (N ₂)	60.9	193.6	45	
					193.6	216.3	52	
1 - 7		958.00	10	"	61.9	224.0	60	
					224.0	214.6	75	
1 - 8		20.03	10	"	67.9	207.9	45	
					201.9	195.8	90	
1 - 9		11.25	5	"	62.8	213.5	68	
					213.5	557.7	92	
1 - 10		10.86	20	"	66.1	224.1	50	
					224.1	584.4	80	

다음 페이지에 계속 ...

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			비 고
		시 료 량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기기체	분해개시온도 (℃)	분해종료온도 (℃)	분해율 (%)	
2-1	4-NPH (4-nitro phenyl hydrazine)	4.39	10	공기 (Air)	97.0	299.3	65	
					299.3	476.1	75	
2-2		10.37	10	"	94.9	184.0	50	
					184.0	482.7	85	
2-3		19.89	10	"	94.0	194.0	58	
					194.0	532.0	90	
2-4		10.62	5	"	95.7	219.5	50	
					219.5	499.0	90	
2-5		8.48	20	"	99.7	196.2	55	
					196.2	565.0	85	
2-6		5.16	10	질소 (N ₂)	8.0	185.2	42	
					185.2	562.8	75	
2-7		9.87	10	"	81.3	192.5	40	
					192.5	592.0	60	
2-8		17.64	10	"	83.3	192.6	23	
					192.6	575.6	62	
2-9		10.95	5	"	82.5	181.1	52	
					181.1	511.9	65	
2-10		10.31	20	"	86.7	197.3	55	
					197.3	568.3	70	

일련 번호	물 질 명	실 험 조 건			실 험 결 과			비 고
		시 료 량 (g)	승온속도 (℃/min)	분위기기체	분해개시온도 (℃)	분해종료온도 (℃)	분 해 율 (%)	
3 - 1	BH (benzoyl hydrazine)	5.82	10	공기 (Air)	143.0	239.8	90	
					239.8	265.6	100	
3 - 2		11.48	10	"	149.1	255.1	90	
					255.1	284.1	100	
3 - 3		21.32	10	"	154.7	272.7	90	
					272.7	299.2	100	
3 - 4		11.16	5	"	137.1	238.2	90	
					238.2	268.3	100	
3 - 5		10.82	20	"	144.1	376.3	90	
					276.3	298.3	100	
3 - 6		6.25	10	질소 (N ₂)	131.3	239.1	95	
					239.1	254.1	106	
3 - 7		11.17	10	"	136.3	254.0	95	
					254.0	270.2	100	
3 - 8		21.31	10	"	156.9	270.2	95	
					270.2	288.1	100	
3 - 9		11.19	5	"	144.1	235.6	95	
					235.6	224.6	100	
3 - 10		11.39	20	"	156.9	271.9	95	
					271.9	289.2	100	

부록Ⅳ. 하이드라진 유도체 ARC 데이터

1 -가 : 2-Nitrophenyl hydrazine (2-NPH)

가. 열보정 계수 (ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.02g
- (2) 시료비열(C_s) : 5.3263 cal/g·℃
- (3) Bomb무게(M_b) : 20.75g (Hast-C, 1/4")
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.10 cal/g·℃
- (5) 열보정계수 (ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.75 \times 0.1}{1.02 \times 5.3263} = 1.38$$

나. 실험조건

- (1) Start temp(T_o) : 40℃
- (2) End temp(T_f) : 425℃
- (3) Slope sensi. : 0.02℃/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도 : 106.11℃
- (2) 발열개시온도(T_o)에서 자기발열속도 (M_o) : 0.259℃/min
- (3) 발열개시온도 (T_o)에서 압력(P_o): 38.6psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 143.24℃

- (5) 최대자기발열속도 (Mmr)_{sys} : 2.684℃/min
- (6) 최대반응속도에서의 압력(Pmr)_{sys} : 67.2psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도 $[(\frac{dp}{dt}) \text{ mr}]_{\text{sys}}$: 3.42psi/min
- (8) 발열개시부터 최대반응속도에 이르기까지
시간 (t_o) [t_{mr}]_{sys} : 62min
- (9) 최종단열온도(Tab)_{sys} : 150.67℃
- (10) 단열온도상승(δ Tab)_{sys} = (Tab)_{sys}-T_o =91.92℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δ Tab)

$$\delta \text{ Tab} = \varphi \cdot (\delta \text{ Tab})_{\text{sys}} = 1.38 \times 91.92 = 126.85^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(Tab)

$$\text{Tab} = \delta \text{ Tab} + T_o = 126.85 + 106.11 = 232.96^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간

$$t_{\text{mr}} = \frac{(t_{\text{mr}})_{\text{sys}}}{\varphi} = \frac{62}{1.38} = 45\text{min}$$

- (4) 반응열 (δH)

$$\delta H = (C_s) \cdot (\delta \text{ Tab}) \cdot \frac{\text{mol} \cdot \text{wt}}{\text{purity}} = 5.3263 \times 126.85 = 675.6\text{cal/g}$$

I - 나 : 2-Nitrophenyl hydrazin (2-NPH)

가. 열보정 계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.01g
- (2) 시료비열 (C_s) : 5.2759cal/g. °C
- (3) Bomb무게 (M_b) : 20.54g (Hast-C, 1/4")
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.1cal/g. °C
- (5) 열보정계수(ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{20.54 \times 0.1}{1.01 \times 5.2759} = 1.385$$

나. 실험조건

- (1) Start temp(T_o) : 40°C
- (2) End temp(T_f) : 425°C
- (3) Slope sensi. : 0.01°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도 : 103.07°C
- (2) 발열개시온도(T_o)에서 자기발열속도 (M_o) : 0.182°C/min
- (3) 발열개시온도(T_o)에서 압력(P_o): 36.2psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})_{sys} : 146.22°C
- (5) 최대자기발열속도 (M_{mr})_{sys} : 2.789°C/min
- (6) 최대반응속도에서의 압력(P_{mr})_{sys} : 91.2psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도 [$(\frac{dp}{dt})_{mr}$]_{sys} : 5.0psi/min

- (8) 발열개시부터 최대반응속도에 이르기까지 시간 (t_0)[t_{mr}]sys : 151.89min
 (9) 최종단열온도(T_{ab})sys : 155.03℃
 (10) 단열온도상승(δT_{ab})sys = (T_{ab})sys - T_0 = 41.96℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δT_{ab})

$$\delta T_{ab} = \varphi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.385 \times 41.96 = 58.15^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_0 = 58.15 + 103.07 = 161.22^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\varphi} = \frac{151.89}{1.385} = 109.7\text{min}$$

- (4) 반응열 (δH)

$$\delta H = (C_s) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{\text{mol} \cdot \text{wt}}{\text{purity}} = 5.2759 \times 58.15 = 63.43\text{cal/g}$$

II - 가 : 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)

가. 열보정 계수(φ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.03g
- (2) 시료비열 (C_s) : 6.1201cal/g.℃
- (3) Bomb무게 (M_b) : 21.13g (Hast-C, 1/4")
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.1cal/g.℃
- (5) 열보정계수(φ)계산

$$\varphi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{21.13 \times 0.1}{1.03 \times 6.1201} = 1.335$$

나. 실험조건

- (1) Start temp(T_o) : 40℃
- (2) End temp(T_f) : 425℃
- (3) Slope sensi. : 0.02℃/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도 : 117.79℃
- (2) 발열개시온도(T_o)에서 자기발열속도 (M_o) : 22.0℃/min
- (3) 발열개시온도(T_o)에서 압력(P_o): 34.1psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 137.55℃
- (5) 최대자기발열속도 (M_{mr})sys : 28.0℃/min
- (6) 최대반응속도에서의 압력(P_{mr})sys : 43.7psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도 [$(\frac{dp}{dt})_{mr}$]sys : 1.92psi/min

(8) 발열개시부터 최대반응속도에 이르기까지 시간 (t_0) [tmr]sys : 100.85min

(9) 최종단열온도(Tab)sys : 190.35℃

(10) 단열온도상승(δ Tab)sys = (Tab)sys - T_0 = 72.26℃

라. 실험결과 보정

(1) 단열온도 상승(δ Tab)

$$\delta \text{Tab} = \varphi \cdot (\delta \text{Tab})_{\text{sys}} = 1.335 \times 72.26 = 96.47^\circ\text{C}$$

(2) 최종단열온도(Tab)

$$\text{Tab} = \delta \text{Tab} + T_0 = 96.47 + 117.79 = 214.26^\circ\text{C}$$

(3) 최대반응속도에 이르기까지 시간

$$\text{tmr} = \frac{(\text{tmr})_{\text{sys}}}{\varphi} = \frac{100.85}{1.335} = 75.5\text{min}$$

(4) 반응열 (δH)

$$\delta H = (C_s) \cdot (\delta \text{Tab}) \frac{\text{mol} \cdot \text{wt}}{\text{purity}} = 6.1201 \times 96.47 = 590.4\text{cal/g}$$

II - 나 : 4-Nitrophenyl hydrazine (4-NPH)

가. 열보정 계수(ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.01g
- (2) 시료비열 (C_s) : 5.4271 cal/g. °C
- (3) Bomb무게 (M_b) : 21.37g (Hast-C, 1/4")
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.1 cal/g. °C
- (5) 열보정계수 (ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{21.37 \times 0.1}{1.01 \times 5.4271} = 1.40$$

나. 실험조건

- (1) Start temp(T_o) : 40°C
- (2) End temp(T_f) : 425°C
- (3) Slope sensi. : 0.01 °C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도 : 91.48°C
- (2) 발열개시온도(T_o)에서 자기발열속도 (M_o) : 0.028°C/min
- (3) 발열개시온도(T_o)에서 압력(P_o) : 26.6psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 147.55°C
- (5) 최대자기발열속도 (M_{mr})sys : 1.704°C/min
- (6) 최대반응속도에서의 압력(P_{mr})sys : 160.7psi

- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도 [$(\frac{dp}{dt})_{mr}$]sys : psi/min

(8) 발열개시부터 최대반응속도에 이르기까지 시간 (t_0)[tmr]sys : 517.99min

(9) 최종단열온도(Tab)sys : 156.64℃

(10) 단열온도상승(δ Tab)sys = (Tab)sys - T_0 = 54.76℃

라. 실험결과 보정

(1) 단열온도 상승(δ Tab)

$$\delta \text{Tab} = \phi \cdot (\delta \text{Tab})_{\text{sys}} = 1.40 \times 54.76 = 76.66^\circ\text{C}$$

(2) 최종단열온도(Tab)

$$\text{Tab} = \delta \text{Tab} + T_0 = 76.66 + 91.48 = 168.14^\circ\text{C}$$

(3) 최대반응속도에 이르기까지 시간

$$\text{tmr} = \frac{(\text{tmr})_{\text{sys}}}{\phi} = \frac{517.99}{1.4} = 370\text{min}$$

(4) 반응열 (δH)

$$\delta H = (C_s) \cdot (\delta \text{Tab}) \frac{\text{mol} \cdot \text{wt}}{\text{purity}} = 5.4271 \times 76.66 = 416\text{cal/g}$$

III - 가 : Benzoly hydrazine(BH)

가. 열보정 계수 (ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.0g
- (2) 시료비열 (C_s) : 3.2749cal/g. °C
- (3) Bomb무게 (M_b) : 6.65g (Ti, 1/4")
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.12cal/g. °C
- (5) 열보정계수 (ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{6.65 \times 0.12}{1.0 \times 3.2749} = 1.24$$

나. 실험조건

- (1) Start temp(T_o) : 50°C
- (2) End temp(T_f) : 425°C
- (3) Slope sensi. : 0.02°C/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도 : 151.36°C
- (2) 발열개시온도(T_o)에서 자기발열속도 (M_o) : 0.066°C/min
- (3) 발열개시온도(T_o)에서 압력(P_o): 18.6psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 260.48°C
- (5) 최대자기발열속도 (M_{mr})sys : 0.204°C/min
- (6) 최대반응속도에서의 압력(P_{mr})sys : 129.5psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도 [$(\frac{dp}{dt})_{mr}$]sys : 0.35psi/min

- (8) 발열개시부터 최대반응속도에 이르기까지 시간 (t_0)[tmr]sys : 750.76min
 (9) 최종단열온도(Tab)sys : 312.47℃
 (10) 단열온도상승(δ Tab)sys = (Tab)sys - T_0 = 161.11℃

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승(δ Tab)

$$\delta \text{Tab} = \phi \cdot (\delta \text{Tab})_{\text{sys}} = 1.24 \times 161.11 = 200^\circ\text{C}$$

- (2) 최종단열온도(Tab)

$$\text{Tab} = \delta \text{Tab} + T_0 = 200 + 151.36 = 351.36^\circ\text{C}$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간

$$\text{tmr} = \frac{(\text{tmr})_{\text{sys}}}{\phi} = \frac{750.76}{1.24} = 605.45\text{min}$$

- (4) 반응열 (δH)

$$\delta H = (C_s) \cdot (\delta \text{Tab}) \frac{\text{mol} \cdot \text{wt}}{\text{purity}} = 3.2749 \times 200 = 655.0\text{cal/g}$$

III - 나 : Benzoyl hydrazine (BH)

가. 열보정 계수 (ϕ)

- (1) 시료무게(M_s) : 1.0g
- (2) 시료비열 (C_s) : 3.0654cal/g.℃
- (3) Bomb무게 (M_b) : 6.63g (Ti, 1/4")
- (4) Bomb비열(C_b) : 0.12cal/g.℃
- (5) 열보정계수 (ϕ) 계산

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_b}{M_s C_s} = 1 + \frac{6.63 \times 0.12}{1.0 \times 3.0654} = 1.26$$

나. 실험조건

- (1) Start temp(T_o) : 50℃
- (2) End temp(T_f) : 425℃
- (3) Slope sensi. : 0.01℃/min
- (4) 기타 표준조건

다. 실험결과

- (1) 발열개시온도 : 50.59℃
- (2) 발열개시온도(T_o)에서 자기발열속도 (M_o) : 0.024℃/min
- (3) 발열개시온도(T_o)에서 압력(P_o): 17.9psi
- (4) 최대반응속도에서의 온도(T_{mr})sys : 91.61℃
- (5) 최대자기발열속도 (M_{mr})sys : 0.07℃/min
- (6) 최대반응속도에서의 압력(P_{mr})sys : 22.0psi
- (7) 최대반응속도에서의 압력상승속도 [$(\frac{dp}{dt})_{mr}$]sys : 0.01psi/min

- (8) 발열개시부터 최대반응속도에 이르기까지 시간 $(t_0)[t_{mr}]_{sys} : 1,305.14min$
 (9) 최종단열온도 $(T_{ab})_{sys} : 108.63^{\circ}C$
 (10) 단열온도상승 $(\delta T_{ab})_{sys} = (T_{ab})_{sys} - T_0 = 58.04^{\circ}C$

라. 실험결과 보정

- (1) 단열온도 상승 (δT_{ab})

$$\delta T_{ab} = \varphi \cdot (\delta T_{ab})_{sys} = 1.26 \times 58.04 = 73.13^{\circ}C$$

- (2) 최종단열온도 (T_{ab})

$$T_{ab} = \delta T_{ab} + T_0 = 73.13 + 50.59 = 123.72^{\circ}C$$

- (3) 최대반응속도에 이르기까지 시간

$$t_{mr} = \frac{(t_{mr})_{sys}}{\varphi} = \frac{1,305.14}{1.26} = 1,035.8min$$

- (4) 반응열 (δH)

$$\delta H = (C_s) \cdot (\delta T_{ab}) \frac{mol \cdot wt}{purity} = 3.0654 \times 73.13 = 224.2cal/g$$

(주)

- ① 열보정계수(ϕ) : 열분석이나 단열측정등과 같은 실험에서 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 적은 경우가 많기 때문에 측정되는 여러 파라메타가 용기의 용량에 크게 지배된다. 이와같은 시료량과 시료용기의 중량과의 차이로 인한 벗어남을 보정해 주는 계수로 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$\phi = + \frac{M_b C_{vb}}{M_s C_{vs}}$$

M_b : 시료용기의 무게

M_s : 시료의 무게

C_{vb} : 시료용기의 평균비열

C_{vs} : 시료의 평균비열

- ② 발열개시온도(T_o) : 자기발열속도 (self-heat rate)가 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ (slope sensitivity)을 넘기시작하는 온도
- ③ 최종단열온도 (T_{AB}) : 자기발열속도가 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ (slope sensitivity)이하로 되는 온도
- ④ 단열온도상승(ΔT_{AB}) : 단열상태에서 발열개시부터 최종단열온도까지 시료 발열에 의한 온도상승분
 $\Delta T_{AB} = T_{AB} - T_o$

⑤ 반응최대온도 ($T_{\max}$) : 단열상태에서 올라갈 수 있는 최대온도

$$\begin{aligned} T_{\max} &= \Delta T_{AB} - T_o \\ &= (T_f - T_o) \times \phi + T_o \end{aligned}$$

⑥ 반응열(ΔH) : $\Delta H = C_s \times (\Delta T_{AB}) \frac{\text{mol. wt}}{\text{purity}}$

반응성 화학물질의 화학구조와 열안전성 관계규명에 관한 연구

(안전분야-연구자료 연구원 99-27-97)

발 행 일 : 1999. 4

발 행 인 : 원 장 정 호 근

연 구 책 임 자 : 책임연구원 김 관 응

발 행 처 : 한국산업안전공단 산업안전보건연구원

주 소 : 인천광역시 부평구 구산동 34-4

전 화 : (032) 510-0845

F A X : (032) 518-0867

〈비매 품〉