

파라크실렌과 에폭시수지 혼합물의 인화점에 관한 연구

윤희승 · 강민호 · 하동명* · 정국삼†

충북대학교 안전공학과 · *세명대학교 산업안전공학과
(2000. 2. 10. 접수 / 2000. 6. 28. 채택)

Flash Point of p-xylene and Epoxy Resins Mixtures

Hee-Seung Yoon · Min-Ho Kang · Dong-Myeong Ha* · Kook-Sam Chung†

Department of Safety Engineering, Chungbuk National University · *Department of Industrial Safety Engineering, Semyung University
(Received February 10, 2000 / Accepted June 28, 2000)

Abstract : The flash point is an important property and hazardous index of a flammable liquid. The flash points are used by virtually all the environmental, health, and safety organizations in both government and industry to classify flammable liquids for safety and transportation regulations. The basics of all flash points behavior are concerned with the vapor pressure and explosive limits. The flash points of pure components and the mixture of solvents can be calculated with the use of the laws of Raoult, Dalton and Le Chatelier. In this paper, experimentally determined lower flash points of a p-xylene and epoxy resin system were compared with the calculated values by using Raoult's law. Calculated lower flash points were in reasonable agreement with the observed values.

Key Words : flash point, vapor pressures, explosive limits, le chatelier

1. 서 론

인화점은 가연성물질의 화재 및 폭발의 위험성을 나타내는 중요한 기준 중의 하나이다. 전세계적으로 모든 인화성 액체의 취급, 저장 및 수송에 대한 규정은 인화점의 구분으로 분류되고 있다. 따라서 인화점은 가연성물질을 취급하는 화학산업에서 매우 중요한 기초자료이다.

인화점은 가연성액체의 액면가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의된다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나뉘며, 일반적으로 인화점이란 하부인화점을 말한다¹⁾. 인화점 측정방법으로는 Abel 방식, Tag 방식, Pensky Martens 방식, Cleveland 개방식, Seta 방식 등이 사용되어지고 있다²⁾.

화학물질은 순수물질로 사용되는 경우보다는 몇 가지 순수물질이 섞인 혼합물질로 사용되는 경우가 대부분이다. 물질안전보건자료(MSDS)제도³⁾가 의도하는 것은 화학물질을 안전하게 취급

함으로써 사고를 예방하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위해서 물질안전보건자료는 혼합물 자체의 위험성 시험을 거쳐 평가되고 이를 바탕으로 작성하는 것이 원칙이다. 그러나 현실적으로 유해위험성, 안전성 등의 제약 때문에 장기적이고 종합적 시험을 거쳐 정확하게 평가된 경우는 전세계적으로 그리 많지 않으며, 우리나라에서도 이에 대한 연구는 마찬가지로 상태이다. 따라서 대부분의 화학산업에서 사용되어지고 있는 수많은 가연성혼합물의 위험성을 판정하기는 그만큼 어려움이 있다.

본 연구에서는 산업현장에서 많이 취급하고 있는 파라크실렌과 에폭시수지 혼합물의 인화점을 Cleveland 개방식으로 측정하고, 실험자료의 신뢰성을 살펴보기 위해서 실험값을 이상용액의 개념에 의한 이론값과 비교 검토하였다.

2. 폭발한계와 인화점

2.1. 인화점의 정의

인화점이란 화재 및 폭발위험성을 나타내는 기

† To whom correspondence should be addressed.
kschung@trut.chungbuk.ac.kr

준으로 공기중에서 액체를 가열할 때 액체표면에 증기가 발생하여 그 증기가 착화원에 접근할 경우 인화되는 최저온도를 말한다. 즉, 인화점은 가연성물질의 증기압이 폭발하한계의 농도와 같을 때의 온도를 하부인화점이라하고 폭발상한계와 증기압이 만나는 점을 상부인화점이라 한다.

2.2 순수물질 및 혼합물질의 인화점에 측

가연성액체의 인화점은 라울의 법칙, 달턴의 법칙, 르사틀리에의 법칙 등을 이용하면 예측이 가능하다. 지금까지 가연성액체의 인화점 연구를 살펴보면, Johnston⁴⁾은 이상용액의 개념이 라울의 법칙을 이용하여 물과 에탄올에 대한 인화점을 추산하는식을 제시하였다. Thome⁵⁾은 가연 및 난연성분으로 이루어진 혼합물의 인화점 추산을 Van Laar식과 Clausius Clapeyron식으로부터 활동도계수를 계산하고, 이를 이용하여 인화점을 추산한 바 있다. Nakano⁶⁾는 예멸전화된 연료의 인화점 연구로 활동도계수를 UNIFAC법을 이용하여 계산한 후 증기압을 계산하여 인화점을 추산하였고, Ha⁷⁾등은 computer plotting을 이용하여 가연성 3성분계의 인화점을 예측하였다.

용액론에 의한 인화점예측 방법을 살펴보면 다음과 같다. 먼저 순수물질인 경우 폭발한계와 증기압의 관계를 이용하여 하부인화점과 상부인화점을 예측할 수 있다.

본 연구에서는 실험에서 얻어진 파라크실렌과 에폭시수지혼합물의 인화점 실험자료의 신뢰성을 살펴보기 위해서 먼저 순수가연성 물질의 하부인화점은 폭발하한계와 증기압이 만나는 점에서 예측할 수 있으며, 식은 다음과 같다.

$$\frac{P_i^s}{L_i(t)} = 1 \tag{1}$$

여기서 P_i^s 는 i 성분의 포화증기압, $L_i(t)$ 는 i 성분의 온도 t 에서 폭발하한계이다.

순수물질의 인화점 예측 이론을 근거로 하여 2성분계 혼합물인 경우 인화점 예측을 위해 Le Chatelier법칙을 이용하여 예측할 수 있다. 각 물질의 분압과 폭발하한계로 나타낸 예측식은 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{L_i(t)} = 1 \tag{2}$$

Table 1. The reported data of vapor pressure for epoxy resin

Temperature[°C]	P_i [mmHg]
20	0.00075
77	0.03
180	1
260	760

여기서 P_i 는 i 성분의 부분압이다. 여기서 P_i 를 구하려면 이상용액인 경우 라울의 법칙에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_i = X_i P_i^s \tag{3}$$

여기서 X_i 는 i 성분의 농도이다. 인화점과 부분압을 계산하기 위해 증기압을 알아야 한다. 여기서 증기압을 계산하기 위해서 파라크실렌은 Antoine 식을 이용하였다.

$$\log P_i^s = A - \frac{B}{T+C} \tag{4}$$

그러나 에폭시 수지에 대한 증기압 계산식이 문헌에 제시되어 있지 않으므로 증기압의 문헌 자료를 이용하여, 증기압 예측식을 제시하고자 한다.

Bisphenol-A형 에폭시수지의 증기압의 문헌자료를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 증기압과 온도의 자료를 사용하여, 다중회귀분석을 통해 최적화된 증기압 예측식은 다음과 같다.

$$\ln P_i^s = A^* + B^* T + C^* T^2 + D^* T^3 \tag{5}$$

식(2)에서 나타내고 있듯이 인화점 예측은 증기압뿐만 아니라 폭발한계의 값도 알아야 한다. 파라크실렌은 폭발하한 값은 문헌에 제시되어 있으나, 에폭시수지는 폭발하한 값이 문헌에 제시되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 Jones⁸⁾와 柳生⁹⁾ 등이 사용한 화학양론조성(C_{st})을 계산하여 폭발하한 값을 예측하였다. Jones의 폭발하한계는 다음 식으로 계산된다.

$$LEL = 0.55 C_{st} \tag{6}$$

여기서 화학양론조성(C_{st})는 다음과 같은 식에 의해 계산되어진다.

$$C_{st} = \frac{100}{1 + 4.773(n + \frac{m-k-2y}{4})} \text{ vol. \%} \quad (7)$$

여기서 n, m, y 그리고 k는 탄소, 수소, 산소, 할로젠물질의 원자수이다.

이 식들을 사용하여 계산된 에폭시수지의 LEL는 0.53Vol%였다. 각 물질의 식(4)과 식(5)의 증기압 상수와 폭발하한 값을 종합하여 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Antoine constants, lower explosive limits for p-xylene

Components	Properties			
	A	B	C	LEL[%]
p-xylene	6.99053	1453.430	215.310	1.08

Table 3. The constant of vapor pressure, lower explosive limits for epoxy resin

Components	Properties				
	A'	B'	C'	D'	LEL[%]
epoxy resin	-13.10568	0.20449	-1.2649	2.96379	0.53

혼합물의 인화점 예측에서는 25℃에서 폭발하한계 뿐만 아니라 폭발하한계의 온도의존성식 이 필요하다. 폭발하한계 온도의존성식은 Zabetakis¹⁰⁾ 식을 사용하였으며, 식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.8 \times (t - 25)] \quad (8)$$

여기서 $L_i(25)$ 는 1기압 25℃에서의 폭발하한계, $L_i(t)$ 는 온도 t에서의 폭발하한 값이다.

3. 실험

3.1. 장 치

본 실험에 사용된 장치는 Cleaveland 개방식 인화점 시험기(Fisher Scientific Company)이다. 이 장치는 시료컵, 시험염노즐, 가열기, 시료용 온도계 등으로 구성되어있다.

시료컵은 황동 또는 이와 동등한 성능의 열전도율을 가지는 동합금제이며, 플랜지의 적당한 곳에 손잡이를 부착한다.

시험염 노즐은 금속제세관으로 시험염의 크기

를 조절할 수 있는 가스조정밸브로 구성되어 있다. 시험염 노즐의 선단이 시료컵의 중심을 통과하고, 그 회전반경은 150mm 이상으로 한다.

가열기는 직경 146~159mm의 원형 또는 한변이 146~159mm의 정방형의 황동, 주철 또는 철제 금속판과 그 윗면전체를 덮는 내열판 및 시료컵 밑을 균일하게 가열하고, 시료를 매분 14~17℃ 및 매분 5.5±0.5℃의 경우로 상승시킬 수 있는 전열기 또는 가스버너로 한다. 가열능력은 인화점이 250℃ 이상의 기름을 시료컵의 표선까지 넣어 가열할 때 200~250℃ 사이에서 매분 14~17℃의 속도로 상승시키는 것이 가능하다. 또한, 전기를 사용하는 시험기의 절연성능은 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외적과의 절연저항을 측정할 때 5MΩ 이상이 된다. 그러나 전열회로를 포함하는 경우는 0.5MΩ 이상이면 좋다. 시험기를 조립할 때 시료컵은 수평으로 유지시킨다.

시료온도계는 JIS B 7410에서 규정한 온도계 번호 32(COC)의 것 또는 이와 동등의 성능의 전기식 온도계로 한다.

3.2. 재 료

파라크실렌과 에폭시수지의 혼합물을 구성하는, 파라크실렌의 시료는 純正化學(株)의 특급 시약을 사용하였고, 에폭시수지는 국내에서 생산되고 있는 제품을 사용하였다. 이들 시약을 각각 부피비로 혼합제조하여 실험에 사용하였다. 에폭시수지의 물리적 특성은 Table 4에 나타내었다.

3.3. 방 법

약 80ml의 시료를 시료컵에 넣고, 매분 5.5±0.5℃의 속도로 서서히 가열한다. 특히 시험염을 시료컵의 위를 통과시키고, 실험을 3회 이상 반복하여 2℃ 이상 차가 나지 않는 실험값의 평균을 시료의 인화점으로 한다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실험에서 얻어진 자료와 이론식에서 얻어진 계산값을 비교 검토하여 제시된 실험자료의 신뢰성을 고찰하였다.

Table 5에서는 파라크실렌과 에폭시수지계에 대해 실험값과 이론식에 의한 계산값을 비교하

Table 4. Physical properties of epoxy resin

Material name	Epichlorohydrin bisphenol A resin
CAS number	25068-38-6
Molecular formula	[C ₁₅ H ₁₆ O ₂ · C ₃ H ₅ ClO] _n
Flash point	204°C
Boiling point	260°C
LEL	0.53
Autoignition temperature	570°C
Vapor pressure	0.03mmHg(77°C)
pH	6.5 ~ 7
Viscosity	11,500~13,500 cps

여 나타내었고, 실험값과 계산값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였다¹¹⁾. A.A.D.식은 다음과 같다.

$$A.A.D. = \sum_{i=1}^N \frac{|T_{exp.} - T_{est.}|}{N} \quad (8)$$

실험자료와 이상용액의 개념을 도입한 하부인화점의 계산값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Fig. 1에 도시하였다.

파라크실렌과 에폭시수지계에서 하부인화점의 경우 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험에 의해 얻어진 값의 평균온도 차이가 약 4°C로써 비교적 큰 차이는 보이지 않고 있다. 또 실제 산업현장에서 많이 사용되어지는 크실렌의 부피비가 10% 이상에서는 약 3°C로 잘 일치함을 보여주고 있다. 또 이들 혼합물의 인화점에 대한 임계점은 에폭시수지의 농도가 94%일 때임을 알 수 있었다.

인화점 예측에 사용된 온도변화에 따른 폭발한계 계산식인 $L_i(t)$ 는 $L_i(25)$ 에 강하게 의존하므로 $L_i(25)$ 값에 따라 계산결과가 크게 영향을 받는다. $L_i(25)$ 값은 문헌에서 인용된 값이므로 정확한 값의 사용에 따라 예측결과에 영향을 주는 것으로 본다.

실험값과 계산값과의 비교에서 평균온도 차이가 나는 것은 에폭시수지의 새로운 증기압모델과 폭발하한의 예측값이 계산결과에 영향을 미

Table 5. Comparison of experimental and calculated lower flash point for epoxy resins- *p*-xylene system

Concentrations(%)		Flash point(°C)	
Epoxy resin	<i>p</i> -Xylene	Experiment	Calculation
0	100	29.00	24.00
10	90	29.50	26.00
20	80	32.00	28.00
30	70	33.75	30.00
40	60	35.25	33.00
50	50	36.00	36.00
60	40	39.00	41.00
70	30	43.00	47.00
80	20	50.00	55.00
90	10	55.00	70.00
94	6	80.00	82.70
100	0	204.00	206.00
A.A.D		4.11	

쳤을 것으로 사료되어 진다.

위에서 이들 혼합물의 임계점이 존재하는 원인은 에폭시수지는 원래 점도가 높은 물질인데 온도가 낮은 범위에서는 에폭시수지의 점도가 낮아지지 않다가 일정온도에 도달하면 에폭시수지의 점도가 낮아지면서 파라크실렌의 휘발이 이루어지기 때문인 것으로 사료되어진다. 따라서 에폭시수지 혼합물의 위험성을 보다 정확한 예측을 위해서는 더 많은 에폭시수지의 증기압

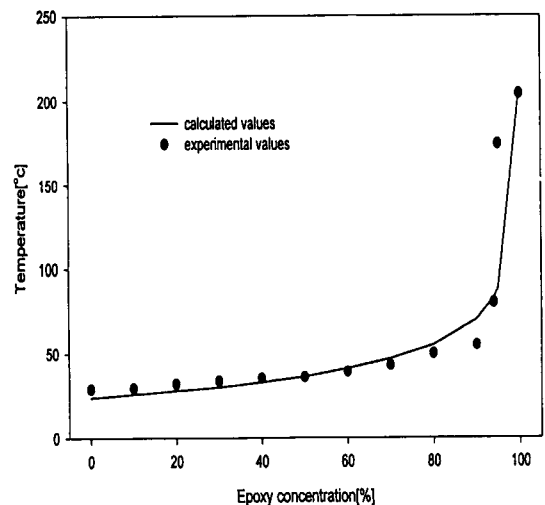


Fig. 1. Flash point of experiment and calculation for *p*-xylene-epoxy resin system

자료로써 다른 증기압모델에 대한 연구와 폭발한계에 대한 연구가 계속적으로 이루어져야 할 것으로 본다.

5. 결론

가연성액체와 에폭시수지 혼합물에 대한 인화점 연구로써 순수성분 및 에폭시 수지의 경우 폭발한계와 증기압의 관계를 규명하고, 이들 혼합물에 대해서는 실험을 통하여 얻어진 실험값과 이론식들에 의한 예측값을 비교하였다. 여기서 얻어진 결과를 종합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 파라크실렌과 에폭시수지계에서 에폭시수지의 농도비가 94% 때 급격한 온도상승이 일어났다.

(2) 파라크실렌의 비가 증가함에 따라 인화점은 낮아지므로 산업현장에서는 파라크실렌과 에폭시수지계에서 파라크실렌의비가 20% 이상일 경우에는 순수파라크실렌과 거의 유사한 위험성이 있음을 알 수 있었다.

(3) 에폭시수지의 증기압모델 및 폭발하한의 추산값으로 파라크실렌과 에폭시수지계에서 파라크실렌의 체적비가 20~80%범위의 혼합물에 대해서는 인화점 추산이 가능하였다.

(4) 파라크실렌과 에폭시수지계에서 파라크실렌의 농도비가 10~70%일 때, 실제 산업현장에서 많이 사용되어지고 있는데, 이때 클리블랜드 개방식에 의한 실험값과 라울, 르샤틀리에법칙 등을 이용한 계산값과의 평균온도 차는 약 3℃로써 잘 일치함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) Ha, D. M., Mok, Y. S., Choi, J. W., "Flash point of a flammable liquid mixture of binary system", HWAHAK KONGHAK, Vol. 37, No. 2, pp. 146 ~150, 1999.
- 2) Shin, Y. W., Mok, Y. S., Choi, I. G., "A study on the flash point determination of toluene-*o*-xylene and toluene-M.E.K. mixtures by using air-blowing method" Journal of KIIS, Vol. 10, No. 2, pp. 92~96, 1995.
- 3) L. L. Roberd, L. K. Donald, "Natural gas engineering production and storage" McGraw-Hill, New York, pp. 5~17, 1990.
- 4) Johnston, J. C., "Estimating flash points for organic aqueous solutions", Chem. Eng., Vol. 81, No. 25, pp. 122, 1974.
- 5) Thorne, P. E., "Flash points of mixtures of flammable and non-flammable liquids", Fire and Materials, Vol. 1, pp. 134 ~140, 1977.
- 6) Nakano, Y. "Estimation of flash point of emulsified Fuels" Y., Journal of Japan Society for Safety Engineering, Vol. 29, No. 2, pp. 77~82, 1990.
- 7) Ha, D. M., Kim, M. G., Lee, S. K., "Estimation of flash points of flammable liquid mixtures by using MRSM model", Theories and Application of Chem., Vol. 2, No. 1, pp. 545~548, 1996.
- 8) Frank, T. B., "Industrial Explosion Prevention and Protection", McGraw-Hill. pp. 7~24, 1980.
- 9) 柳生昭三. "가스および蒸気の爆発限界" 日本安全工学協会. 1978.
- 10) Zabetakis, M. G. "Flammability characteristics of combustible gases and vapor", U.S. Bureau of Mines, Bulletin 627. 1965.
- 11) 하동명, "가연성 순수물질 및 혼합용액의 인화점의 예측", 제13회 소방학술세미나, 행정지부, 한국소방안전협회, pp. 1~50, 1998.