

# 니트로페닐하이드라진 이성질체의 열분해 특성

김 관 용, 이 근 원

산업안전보건연구원 안전공학연구실

## 1. 서론

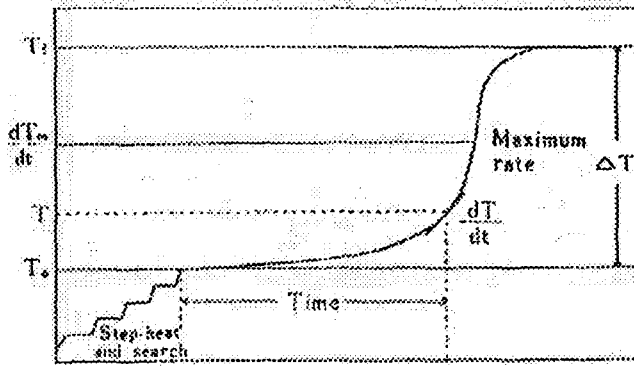
최근 첨단 과학기술의 급속한 발전에 따라 각종 화학물질이 여러분야에서 제조되고 또한 취급되고 있다. 이들 화학물질은 그 합성, 정제 및 사용법 등에 대해서는 각종 문헌에 잘 기재되어 있으나 그 위험성에 대해서는 충분히 파악되어 있지 않았거나 발표되어 있지 않은 것이 많아 대상이 되는 반응조건 이나 제조조건을 변경해야하는 경우 제조자 스스로 결정해야 하는 경우가 많아 뜻하지 않은 재해가 발생하는 예가 증가하고 있다. 따라서 본 연구에서는 의약품 및 농약 등 합성시 중간체로서 널리 사용되고 있으나 구조적인 특성상 열에 매우 불안정 하여 산안법상 위험물질중 폭발성물질로 분류되어 있는 니트로페닐하이드라진에 대한 열분해 특성을 시차주사열량계(DSC) 및 가속속도열량계(ARC) 이용하여 그 위험성을 평가하였다.

DSC와 같은 비단열식 측정방법에 의한 열분석 결과는 ARC와 같은 단열식 측정방법에 의한 열분석 결과와 열적 위험성을 나타내는 분해열이나 반응속도 인자인 발열개시 온도 등에서 상당한 차이가 나타난다. 일반적으로 반응이나 분해에서 열이 외부로 손실되지 않는 단열상태에서는 비단열상태일 경우보다 상당히 낮은 온도에서 반응을 개시한다. 이와같은 위험성은 반응조건이나 취급하는 물질의 물리·화학적 성질에 따라 크게 달라지게 된다. 이와같은 점을 고려한다면 발열개시온도, 최대자기발열속도, 최대반응온도, 최대발생압력 및 최대반응속도에 이르기까지의 시간 (tmr) 등은 안전상의 한계조건 수립에 크게 활용할 수 있다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

니트로페닐하이드라진 열분해 특성 실험에 사용된 분석장비는 열유속방식의 시차주사열량계(DSC: 미국 TA사 2910) 및 가속속도열량계(ARC: 미국 CSI제)를 사용하였다. 시차주사열량계를 이용한 열분석 실험에서 시료용기는 알루미늄(Al)제를 사용하였고 승온속도는 10 °C/분, 질소(N<sub>2</sub>) 분위기기체하에서 밀봉상태로 측정하였다. 가속속도열량계(ARC)를 이용한 실험에서 시료용기는 Hastelloy-c(두께 0.032인치, 파열압 15,000psi)를 사용하였으며, 50~425°C 온도구간에서 자기발열검출감도(slope sensitivity) 0.02°C/분, heat step temperature 5°C로 하여 측정하였으며 측정 원리는 [그림 1]과 같다<sup>1,2)</sup>.



[그림 1] ARC 가열-대기-탐색 과정도

## 2.2 측정시료

본 연구에 사용된 시료는 니트로페닐하이드라진 이성질체 4종(2-, 3-, 4-, 2,4-)으로서 2-니트로페닐하이드라진(2-nitrophenylhydrazine  $\geq 10\%H_2O$ , 2-NPH), 4-니트로페닐하이드라진(4-nitrophenylhydrazine  $\geq 10\%H_2O$ , 4-NPH)은 Aldrich Chemical Company, Inc. 제품(시약급), 3-니트로페닐하이드라진(3-nitrophenylhydrazine  $\geq 10\%H_2O$ , 3-NPH)은 ACROS ORGANICS 제품(시약급) 그리고 2,4-디니트로페닐하이드라진(2,4-dinitrophenylhydrazine  $\geq 50\%H_2O$ , 2,4-DNPH)은 (株)東京化成工業(TCI)제품(시약급)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 발열개시온도

ARC 측정에 의한 니트로페닐하이드라진 이성질체의 발열개시온도를 보면(<표 1>, p-이성질체인 4-NPH가 101.88°C에서 발열이 시작되어 4종의 이성질체중에서 가장 낮았으며 m-이성질체인 3-NPH가 152.34°C로서 가장 높은 발열개시온도를 나타냈다. 니트로페닐하이드라진의 o-, p- 및 o, p-이성질체의 발열개시온도는 약 100°C 정도인데 비하여 m-이성질체의 경우 150°C로서 이들보다 높은 온도에서 발열이 시작되었다. 이것은 o- 및 p-이성질체는 니트로페닐하이드라진 벤젠핵의 o- 및 p- 위치에 치환되어 있는 니트로기( $NO_2$ -의 강한 전자끌기효과(electron withdrawing effect)로 니트로페닐기와 결합되어 있는 하이드라진의 질소원자(N)의 전자밀도를 감소 시키는 효과 때문으로 이와같은 효과가 없는 m-이성질체 보다 발열개시온도가 낮은 것으로 생각된다. 니트로페닐하이드라진 이성질체의 DSC 측정에 의한 발열곡선([그림 2])을 보면 3-NPH와 4-NPH는 1단계로 분해가 일어나는데 비해 2-NPH 및 2,4-NPH는 2단계로 분해가 일어나는 것을 볼 수 있다. 2-NPH의 경우 170.55°C와 201.27°C에서 2개의 발열

<표 1> 니트로페닐하이드라진 ARC 및 DSC 측정 결과

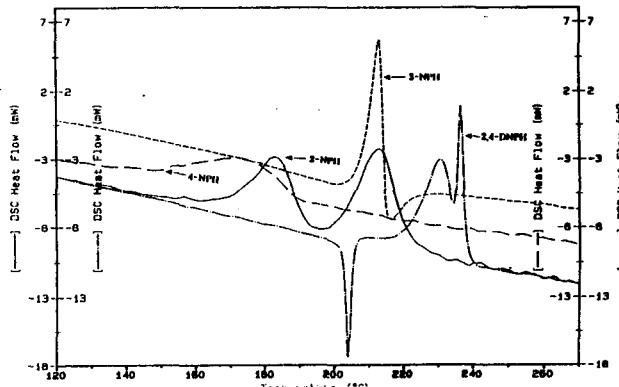
물질명	D S C		A R C	
	발열개시 온도, °C	분해열 cal/g	발열개시 온도, °C	분해열 cal/g
2-NPH	170.55	85.99	106.11	328.00
3-NPH	208.91	105.92	152.34	748.00
4-NPH	150.97	73.80	101.88	547.00
2,4-DNPH	223.08	39.06	107.45	493.00

피크를 볼 수 있는데, 이것은 페닐기의 *o*-위치에 있는 니트로기(NO<sub>2</sub>-)와 하이드라진의 NH가 1단계로 분자내 회합에 의해 중간체인 1-하이드록시 벤조트리아졸(1-hydroxybenzotriazole, HOBT) 그리고 아닐린, 니트로벤젠, 2-니트로아닐린 등을 형성한 다음, 이때 생성된 HOBT가 아닐린 과 니트로벤젠 등으로 분해되는 것이 2번째 발열피크로 나타난다고 보고되어 있다<sup>4,5)</sup>.

### 3.2 분해열

ARC 측정에 의한 분해열을 보면(<표 1>), *o*-이성질체인 2-NPH가 328cal/g 으로 가장 낮은 분해열을 나타내고 있으나 3-NPH가 748cal/g을 나타내고 있어 니트로페닐하이드라진 이성질체 중에서 가장 열적인 위험 강도가 크게 나타나고 있다.

DSC 측정에 의한 니트로페닐하이드라진 이성질체의 분해열은 *o*, *p*-이성질체인 2,4-DNPH가 39.06cal/g로 가장 적었으며 *p*-이성질체인 4-NPH가 73.80cal/g, *o*-이성질



[그림 2] 니트로페닐하이드라진 이성질체의 DSC 열분해 곡선

체인 2-NPH가 85.99cal/g 그리고 m-이성질체인 3-NPH가 105.92cal/g으로 가장 크게 나타나고 있다.

#### 4. 결론

의약품, 농약 등의 합성시 중간체로서 사용되는 니트로페닐하이드라진의 열안정성평가를 위하여 DSC 및 단열조건하에서 측정되는 ARC를 이용하여 발열개시온도, 분해열 등을 조사 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DSC에 의해서 측정된 니트로페닐하이드라진 이성질체의 발열개시온도는 150~220℃ 인데 반하여 단열조건하에서 ARC에 의해서 측정된 발열개시온도는 100~150℃ 정도로서, 50~70℃의 차이는 단열효과에 기인한 것이라고 할 수 있다.
2. 니트로페닐하이드라진 이성질체는 안정체로서 10~50%의 물이 수화되어 있음에도 불구하고 매우 낮은 발열개시온도를 나타내고 있어 열에 대하여 매우 불안정함을 알 수 있다.
3. 니트로페닐하이드라진 이성질체중에서 m-이성질체인 3-NPH는 다른 이성질체에 비하여 열에 대해서 비교적 안정하나 분해열로 볼때 분해위력은 이성질체 중에서 가장 크다고 할 수 있다.
4. 2-NPH는 페닐하이드라진의 o-위치에 치환되어 있는 니트로기와 하이드라진의 NH기와의 분자내 회합에 의하여 중간체 HOBT를 생성한 다음 분해되는 2단계 분해반응인데 비하여 4-NPH는 1단계로 반응이 진행된다.

#### 참고문헌

1. D. I. Tounsend, "Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter", *Thermochimica Acta*, 37, 1~30, 1980.
2. M. R. Ottaway, "Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter", *Analytical Proc.*, Vol. 23, pp. 116, 1986.
3. 村上邦利 等, "ARC 測定結果の 安全對策への應用", *安全工學*, Vol. 28, No. 5, pp. 304~311, 1989.
4. T. Ando, S. Morisaki, "Study on the Relationship between chemical structure and thermal stability of reactive chemicals(1st report)". Reserch Report of the RIIS, Japan. 1986.
5. T. Ando, Y. Fujimoto, "Relationship between chemical structure and thermal stability of reactive chemicals(3rd report)". Reserch Report of the RIIS, Japan. 1993.