

## 발포제 ADCA의 열분해 특성

김관응<sup>†</sup> · 이근원

한국산업안전공단 산업안전보건연구원  
(2001년 7월 2일 접수, 2002년 6월 15일 채택)

## Thermal Decomposition Characteristics of Blowing Agent ADCA

Kwan-Eung Kim<sup>†</sup> and Keun-Won Lee

Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA, Incheon 403-711, Korea  
(Received 2 July 2001; accepted 15 June 2002)

### 요 약

이조제 발포제 아조다이카본아미드(azodicarbonamide, ADCA) 입도별 4종(2-3, 6-7, 14-16, 23  $\mu\text{m}$ )에 대해서 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) 및 단열형 열량계인 가속속도열량계(accelerating rate calorimeter, ARC)를 이용하여 열분해특성을 고찰하였다. 본 연구의 실험결과, 시료입도가 작을수록 발열개시온도, 발열최고온도 그리고 발열종료온도 등은 보다 낮은 온도로 이동하였으며 발열량은 증가하는 경향을 나타내었다. DSC와 ARC측정결과를 비교하였을 때, 발열개시온도의 경우 ARC측정값이 DSC측정값 보다 55-65  $^{\circ}\text{C}$  낮게 측정되었고, 발열량의 경우 ARC측정값이 DSC측정값 보다 135-150 cal/g 높게 측정되었다. 이와 같은 단열효과를 시료입자의 크기가 작아질수록 크게 나타나고 있다. 발열개시온도 및 발열량은 승온 속도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 승온 속도와 발열최고온도로부터 구한 활성화 에너지는 37.29 kcal/mol이었다.

**Abstract** – The thermal decomposition characteristics of blowing agent azodicarbonamide(ADCA) was investigated by using the differential scanning calorimeter(DSC) and the accelerating rate calorimeter(ARC). Experimental results showed that the exothermic onset temperatures were about 201-206  $^{\circ}\text{C}$  by DSC and 136-151  $^{\circ}\text{C}$  by ARC. The decomposition temperature acquired from ARC was about 55-65  $^{\circ}\text{C}$  lower than that from DSC. Exothermic heats were about 144-150 cal/g by DSC and 274-296 cal/g by ARC. The exothermic onset temperatures were lowered and exothermic heats were increased with decreasing the particle size of ADCA. Exothermic onset temperatures and exothermic heats were increased with increasing the heating rate. The activation energy was about 37.29 kcal/mol, which were obtained from the heating rate and the maximum exothermic temperature.

**Key words:** Thermal Decomposition, Azodicarbonamide, Accelerating Rate Calorimeter, Exothermic Onset Temperature, Activation Energy

### 1. 서 론

최근 정밀화학공업의 발전과 더불어 국내에서도 각종 화학물질의 사용과 그 취급량이 증가되고 있으며, 종류 또한 다양해지고 있다. 또한 부가가치가 큰 화학물질을 새로운 합성방법을 이용하여 생산하거나 신제품 개발을 위하여 연구하고 있는 사업장이 현저히 증가하고 있는 실정이다. 그러나 화학물질들은 열안정성이나 반응위험특성 그리고 취급하는 공정에 대한 위험성 평가와 같은 안전을 확보할 수 있는 여러 조치가 미흡한 상태에서 운전되고 있어 예상하지 못한 폭발·화재로 인한 중대재해가 끊임없이 발생되고 있다. 1994년 7월 28일 인천시에 소재한 농약제조업체에서 의약품원료인 1-하이드록시벤조트리아졸(hydroxybenzotriazole, 1-HOBT)을 건조하던 중 급격한 열분해에 의한

건조기 폭발사고(6명 사망, 39명 부상)나 2000년 8월 24일 전남 여수시 여천공단에 소재한 유기과산화물 제조업체에서 메틸에틸케톤 과옥사이드(methylethyl ketone peroxide, MEK PO)의 급격한 분해 폭발사고(사망 6명, 부상 19명)등이 그 예이다.

국내 플라스틱 발포제의 생산량은 37,400톤('96)으로 매년 30% 이상 증가하고 있다고 보고 되고 있다[1]. 발포제는 열분해에 의해 다량의 포(泡)를 생성시키는 물질로서 비교적 낮은 온도에서 분해하여 다량의 기체를 발생시켜야 하는 특성으로 인하여 건조공정, 운송 및 저장 시 열분해폭발의 위험성이 매우 크다. 이와 같은 발포제의 열분해위험성에 대해서 시차주사열량계(DSC)를 이용한 연구 결과가 Waki[2], Morisaki[3]에 의하여 보고 되었지만 본 연구에서는 국내에서 다양한 입자크기의 아조다이카본아미드(azodicarbon amide, ADCA)가 생산되어 사용되고 있어 입자크기의 차이가 열분해위험성에 미치는 영향과 비단열형열

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: kekim@kosha.net

량제인 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)에 의한 측정값과 단일형열량계인 가속속도열량계(accelerating rate calorimeter, ARC)에 의한 측정값과의 차이를 비교함으로써 반응조건이나 형태에 따른 열분해위험성의 차이를 연구하고자 하였다. 또한 시료물질의 열분해시의 열적인 거동, 즉 발열개시온도와 같은 열적감도인자와 발열량과 같은 열적위험인자를 측정하고 그 결과를 고찰하였다. 본 연구의 결과는 ADCA 건조공정에서의 최적온전조건수립이나 적정저장온도결정 등에 필요한 자료를 제공할 것으로 사료된다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험시료

시료는 발포제로 많이 사용되고 있는 ADCA를 국내 제조업체로부터 구입해서 사용하였으며, 입자의 크기는 2-3, 6-7, 14-16, 23  $\mu\text{m}$  등 4종을 사용하였다. 사용한 ADCA는 순도 97%, 분자량 116.08, 분해온도 201-205  $^{\circ}\text{C}$ 이고 분해시 질소, 이산화탄소, 일산화탄소 등을 발생시키는 황색고체 분말이다.

### 2-2. 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치로는 열분석장치인 DSC(미국 TA Instruments, 모델 2910)와 단일열분석장치인 ARC(미국 Columbia Scientific Industries, CSI)를 사용하였다. 단일열분석 실험에 사용한 ARC는 단일형열량계로서 미국 CSI사(현재는 THT사에 매각되었음)에서 개발된 것으로 세계적으로 널리 사용되고 있다[4-8]. 시료로부터 발열을 검출하는 감도(slope sensitivity)가 0.02  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  이상인 고감도성의 장치로서, 이 검출감도는 DTA나 DSC의 감도 0.2-1.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 과 비교하여 상당히 높다. 이 열량계는 수 g 정도의 시료를 단일하에서 측정함으로써 발열개시온도, 최대반응온도 등을 높은 정밀도로 측정할 수 있어 각종 열적인 해석이 가능한 자료를 얻을 수 있는 장치이다. 단일하에서의 실험은 일반적으로 반응이 시작되기까지 상당히 긴 시간이 소요되는 경우가 많지만 ARC에서는 시료용기의 하부에 설치되어 있는 방사열 히터에 의해 미리 정해진 초기설정온도까지 단일적으로 가열(heat)하고 그 다음에 일정한 대기시간(wait)과 발열유무를 조사하는 탐색과정(search)을 거치게 되어있다(Fig. 1).

탐색 기간중에 일정자기발열속도 이상의 온도 상승이 검출되지 않을 때는 방사열 히터에 의해 시료온도를 일정온도로 상승시켜 동일한 방법으로 단일하에서의 조사를 자동적으로 반복한다(가열-대기-탐색). 일정발열속도를 초월하는 발열현상( $T_0$ )이 확인되면 시료용기의 온도와 재킷의 온도차를 0.05  $^{\circ}\text{C}$  이내로 제어하여 계전체의 온도를 단일적으로 상승하게 한다.

이와 같이 시료의 반응열이 축적되게 되면 시료용기의 온도가 지수적

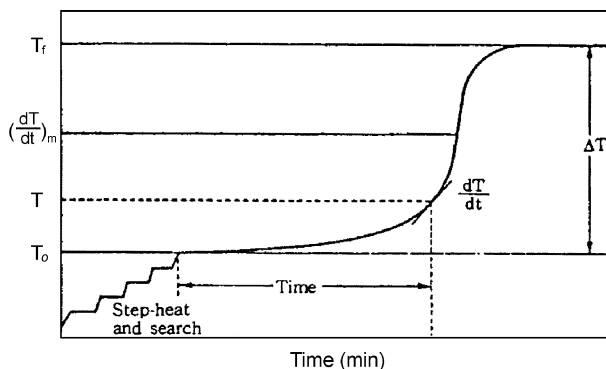


Fig. 1. Heat-wait-search logic operation.

으로 상승하는 압력을 측정하기 위해 구경 1 in 튜브가 압력센서와 연결되어 있다. 장치내부의 단열을 유지하기 위하여 상하부 및 양측면에 히터를 장착하여 단열을 유지시켰으며, 이때의 온도 제어를 위하여 각 지점에 열전대를 부착하여 사용하였다. 시료의 온도변화는 시료용기에 열전대를 부착하여 사용하였으며, 시료와 시료용기 사이의 온도차이는 열보정계수( $\phi$ )를 이용하여 보정된다[9].

### 2-3. 실험방법

DSC에 의한 측정시 승온 속도를 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 시료량은 약 1.0 mg으로 하여 헬륨분위기하에서 측정하였으며, 이들 분위기기체의 유량은 50-60 ml/min로 하였다. DSC의 시료용기는 알루미늄(Al)제질의 hermetic pan을 encapsulating press기로 밀봉하여 사용하였고, indium metal(m.p 156.4  $^{\circ}\text{C}$ , 용해열 781 cal/mol)을 이용하여 열량을 보정하여 사용하였다[10].

ARC는 시료 약 1.0 g을 구형 hastelloy-c bomb(무게 20-21 g, 내부직경 1.0 inch, 내용적 8.6 ml, 두께 0.032 inch, 내압 1,020  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ )에 넣어 공기분위기하에서 초기설정온도 50  $^{\circ}\text{C}$ , 종료온도 400  $^{\circ}\text{C}$ , 자기발열검출감도(slope sensitivity) 0.02  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , heating step 5  $^{\circ}\text{C}$ , 대기시간(wait time) 15분의 조건으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 시료 입도 영향

입도 2-3, 6-7, 14-16, 23  $\mu\text{m}$  ADCA를 DSC 및 ARC를 이용하여 분석하였을 때의 발열 분해곡선을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었고 그 결과

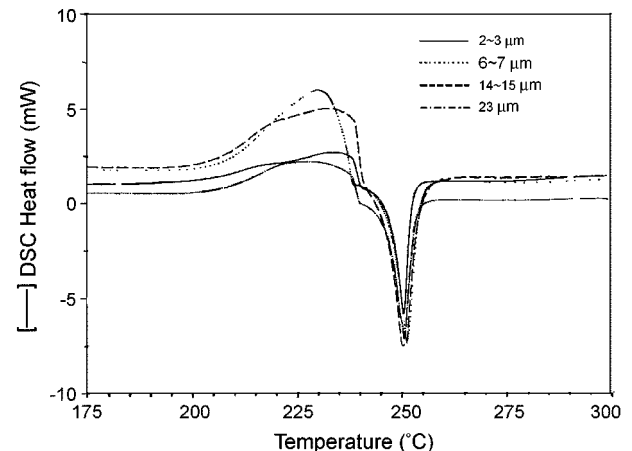


Fig. 2. Influence of particle size on the DSC curves in the decomposition of ADCA.

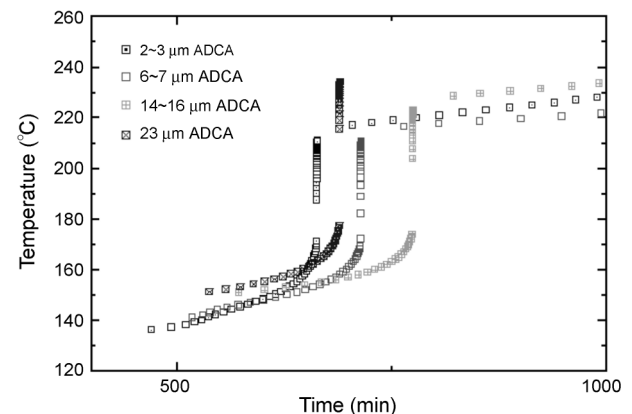


Fig. 3. Influence of particle size on the ARC curves in the decomposition of ADCA.

**Table 1.** Comparison of thermal decomposition results of ADCA by DSC and ARC

Particle size( $\mu\text{m}$ )	Onset temperature, $^{\circ}\text{C}$		Exothermic maximum temperature, $^{\circ}\text{C}$		Exothermic final temperature, $^{\circ}\text{C}$		Exothermic heat, cal/g	
	DSC	ARC	DSC	ARC	DSC	ARC	DSC	ARC
2-3	201.4	136.2	229.4	187.6	237.0	210.7	148.0	295.9
6-7	203.8	141.1	230.3	182.1	239.0	210.6	149.7	287.8
14-16	204.9	151.0	232.6	207.7	240.0	222.7	145.6	275.3
23	206.4	151.2	233.9	215.5	241.0	233.9	143.7	273.6

를 Table 1에 요약 비교하였다. 그 결과에 의하면 시료입자의 크기가 작아질수록 DSC 발열곡선이 저온측으로 이동하고 있으며(Fig. 2), ARC에 의한 열분해 시의 시간에 대한 온도곡선에서도 시료입자의 크기가 작아질수록 자기발열은 보다 낮은 온도에서 시작되고 있다. 이와 같은 현상은 발열개시온도( $T_o$ ) 뿐만 아니라, 발열최고온도( $T_m$ ) 및 발열종료온도( $T_f$ )에서도 나타나고 있다. 발열개시온도의 경우, 2-3  $\mu\text{m}$  ADCA가 23  $\mu\text{m}$  ADCA보다 DSC 측정 시  $5^{\circ}\text{C}$ , ARC측정 시  $15^{\circ}\text{C}$  낮은 온도에서 발열이 시작됨으로서 시료입자 크기가 작을수록 가열에 대해서 민감하다는 것을 나타낸다. 이와 같은 결과는 발열최고온도와 발열종료온도에서도 유사한 경향으로 나타나고 있다.

DSC 배이스라인과 발열곡선의 둘레로부터 구한 열분해 시의 발열량( $Q_{DSC}$ )도 ADCA의 입도가 작은 것이 큰 것보다 크게 나타나고 있는데 2-3  $\mu\text{m}$  ADCA의 경우 148.0 cal/g로서 23  $\mu\text{m}$  ADCA의 143.7 cal/g보다 4.3 cal/g 크게 나타나고 있다. 단일조건하에서 열분해에 의하여 상승된 온도( $\Delta T_{ob}$ )와 ADCA의 비열로부터 구한 분해열( $Q_{ARC}$ )도 입도가 작은 것이 큰 것보다 크게 나타나고 있는데 2-3  $\mu\text{m}$  ADCA의 경우 295.9 cal/g으로서 23  $\mu\text{m}$  ADCA의 273.6 cal/g보다 22.3 cal/g 높게 나타나고 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 ADCA는 입도가 작을수록 열분해 시 나타나 는 위력은 더 크게 나타나고 있다고 할 수 있다.

### 3-2. 단일효과

비단열형열량계인 DSC 측정값과 단열형열량계인 ARC 측정값과의 차이는 단일효과로 나타난다. DSC측정에 의한 발열개시온도( $T_{o,DSC}$ )는 ARC측정에 의한 발열개시온도( $T_{o,ARC}$ )보다 높게 나타나고 있다. ( $T_{o,DSC}$ )와 ( $T_{o,ARC}$ )의 차이는  $65^{\circ}\text{C}$ (2-3  $\mu\text{m}$ ),  $63^{\circ}\text{C}$ (6-7  $\mu\text{m}$ ),  $54^{\circ}\text{C}$ (14-16  $\mu\text{m}$ ) 그리고  $55^{\circ}\text{C}$ (23  $\mu\text{m}$ )로서 시료입도가 작을수록 차이는 크게 나타나고 있다. 이와 같은 단일효과는 발열최고온도( $T_m$ ), 발열종료온도( $T_f$ )에서도 경향이 유사하게 나타나고 있는데  $T_m$ 의 경우  $20\text{--}40^{\circ}\text{C}$  그리고  $T_f$ 에서는  $10\text{--}25^{\circ}\text{C}$ 로 나타나고 있다.  $T_o$ 의 경우와 같이  $T_m$  및  $T_f$ 에서도 시료입자의 크기가 작을수록 단일효과는 크게 나타나고 있다. 한편 발열량의 경우도 단일효과는 크게 나타나고 있어  $Q_{ARC}$ 와  $Q_{DSC}$ 의 차이는  $148^{\circ}\text{C}$ (2-3  $\mu\text{m}$ ),  $138^{\circ}\text{C}$ (6-7  $\mu\text{m}$ ),  $130^{\circ}\text{C}$ (14-16  $\mu\text{m}$ ) 그리고  $130^{\circ}\text{C}$ (23  $\mu\text{m}$ )이었다. 발열량의 단일효과도 시료입자의 크기가 작을수록 크게 나타나고 있다.

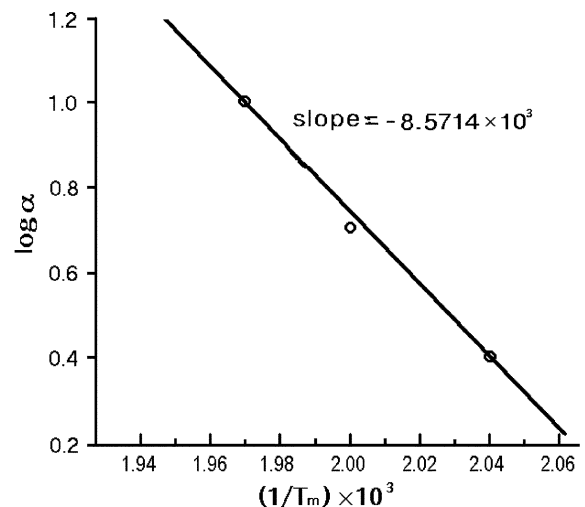
### 3-3. 승온속도의 영향

입도가 6-7  $\mu\text{m}$ 인 ADCA를 시료량 약 0.5 mg, 공기 1기압 분위기하에서 승온 속도를 2.5, 5.0, 10.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시켰을 때의 DSC 측정결과를 Table 2에 요약하였다. 그 결과에 의하면 승온 속도가 낮을수

록 DSC 곡선은 저온측으로 이동한다. 즉, 발열개시온도( $T_o$ ), 발열최대온도( $T_m$ ) 및 발열종료온도( $T_f$ )는 승온 속도가 작을수록 보다 낮은 온도로 이동하여 승온 속도가 2.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때 발열개시온도( $T_o$ )는  $191.8^{\circ}\text{C}$ 에서 승온 속도가 10.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때  $205.9^{\circ}\text{C}$ 로  $14.1^{\circ}\text{C}$  고온측으로 이동 하였다. DSC 분해 시의 발열량 또한 승온 속도에 영향을 받게 되는데 본 실험에서 승온 속도가 2.5-5.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  범위에서는 큰 영향이 없는 것으로 나타났으나 10.0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 경우에는 발열량이 약 10 cal/g정도 높게 나타났다. 발열종료온도( $T_f$ )는 승온 속도가 2.5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때  $224.0^{\circ}\text{C}$ 로 승온 속도가 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 일 때의  $242.1^{\circ}\text{C}$ 보다  $18.1^{\circ}\text{C}$  낮게 나타나 발열개시온도( $T_o$ )에서의  $14.1^{\circ}\text{C}$ 보다 더 큰 차이를 보이고 있다. 일반적으로 발열개시온도( $T_o$ )는 발열종료온도( $T_f$ )보다 승온 속도의 영향을 적게 받게 되는데, 다른 분해반응에 있어서도 이와 같은 현상이 야기되는 경우가 많다. 따라서 발열개시온도( $T_o$ )를 DSC나 DTA에 의해 측정할 경우에는 가능한 한 승온 속도를 느리게 하는 것이 바람직하나 승온 속도를 너무 지나치게 낮추면 배이스라인으로부터 피크를 단정할 수 없는 어려움이 있다.

### 3-4. 활성화에너지

고체→고체+기체 형태의 대부분의 반응에서 반응속도식은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다[12]. 여기에서  $dx/dt$ 는 반응속도,  $x$ 는 반응물,  $n$ 은

**Fig. 4.** Relation between heating rate( $\alpha$ ) and exothermic maximum temperature( $T_m$ ) in thermal decomposition of ADCA by DSC.**Table 2.** Influence of heating rate on exothermic onset temperature and exothermic heat in thermal decomposition of ADCA by DSC

Experimental conditions		Experimental results				
Heating rate( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	Sample weight(mg)	Onset temperature		Exothermic max. temp., $T_m(^{\circ}\text{C})$	Exothermic final temp., $T_f(^{\circ}\text{C})$	Exothermic heat, $Q(\text{cal/g})$
		$T_o(^{\circ}\text{C})$	$T_o(^{\circ}\text{C})$			
2.5	0.52	188.2	191.8	215.6	224.0	144.6
5.0	0.47	191.4	202.5	225.8	232.7	145.4
10.0	0.53	193.7	205.9	234.4	242.1	156.7

**Table 3. Influence of sample weight on exothermic onset temperature and exothermic heat in thermal decomposition of ADCA by DSC**

Experimental conditions		Experimental results				
Sample weight(mg)	Heating rate(°C/min)	Onset temperature		Exothermic max. temp.(T <sub>m</sub> ), °C	Exothermic final temp.(T <sub>f</sub> ), °C	Exothermic heat(Q), cal/g
		T <sub>a</sub> (°C)	T <sub>o</sub> (°C)			
0.51	5.0	192.5	203.0	226.2	233.7	136.4
0.96	5.0	194.1	208.1	226.4	235.5	141.4
2.07	5.0	197.4	214.3	227.7	239.3	150.7

반응 차수, A는 빈도인자(Arrhenius frequenc factor, min<sup>-1</sup>), E는 활성화 에너지, R은 기체상수(8.314 J/mol, 1.987 cal/mol), T는 절대온도 이다.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

Table 2의 승온 속도(α)에 대한 대수값(log α)과 승온 속도별 발열최대온도의 역수(1/T<sub>m</sub>)를 도시한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 식 (1)로부터 유도된 식 (2)에 Fig. 2로부터 구한 기울

$$E \cong 2.19R \frac{d \log \alpha}{d \left( \frac{1}{T_m} \right)} \quad (2)$$

기(slope)값을 대입하여 활성화 에너지(E)를 구하면 37.29 kcal/mol이 얻었다.

### 3-5. 시료량의 영향

일반적으로 열분석장치는 시료량을 수 mg부터 수십 mg을 취하여 실험할 수 있어 시료량은 열분석결과에 큰 영향이 없는 것으로 생각할 수 있으나 mg 정도에서도 시료량의 영향이 있는 경우가 많다. 승온 속도 5°C/min, 공기 1기압 하에서 ADCA(6-7 μm)의 시료량 변화에 따른 DSC 열분석 결과를 Table 3에 요약하였다. 일반적으로 일정 승온 속도의 조건 하에서 시료량을 증가시키면 분해곡선의 피크는 급격하게 발열함으로써 예리해진다. 즉 시료량이 많을수록 발열이 개시된 후 발열최대온도(T<sub>m</sub>)에 도달하기까지의 시간이 짧고 발열종료온도(T<sub>f</sub>)가 낮아지면서 발열최대온도(T<sub>m</sub>)와 발열종료온도(T<sub>f</sub>)가 저온 측에 나타난다. 이와 같이 일정 승온 속도 조건하에서 시료량을 증가시키면 시료로부터 열의 발산이 적어지게 되어 발열이 급격하게 야기되는 것으로 생각된다. 시료량이 0.51 mg에서 2.07 mg으로 증가함에 따라 발열개시온도(T<sub>o</sub>)는 203.0°C에서 214.3°C로 11.3°C, 발열최고온도(T<sub>m</sub>)는 226.2°C에서 227.7°C로 1.5°C, 발열종료온도(T<sub>f</sub>)도 233.7°C에서 239.3°C로 5.6°C 각각 증가하였다.

발열량은 시료를 적은 양으로 하면 시료량의 측정오차, 시료용기내의 위치, 입자의 크기 등에 따라서 측정값이 변할 수 있어 시료량에 의해서도 영향을 받을 수 있다. 시료량이 많으면 분해 시 분해생성물이 용기 밖으로 누출되거나 발생된 열이 위쪽으로 방출되어 검출되지 않는 비율이 증가하기 때문이다. 따라서 단위질량당의 발생열량이 작아지는 경향이 있다. ADCA의 경우 시료량 0.47 mg에서 2.07 mg 범위에서 대략 136-150 cal/g의 분해열을 갖는 것으로 나타나 시료량이 증가함에 따라 발열량도 증가하나 그 차이는 그다지 크지 않았다. 일반적으로 DSC에서 발열량을 측정하는 경우는 10% 정도의 오차는 방지할 수 없다고 알려져 있다[13].

## 4. 결 론

DSC 및 ARC를 이용하여 각종수지의 발포제로서 널리 쓰이고 있는 ADCA의 열분해 특성 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

DSC와 ARC측정결과, ADCA는 입자의 크기가 작아질수록 발열개시온도(T<sub>o</sub>), 발열최고온도(T<sub>m</sub>), 발열종료온도(T<sub>f</sub>)는 모두 저온측으로 이동하는 경향을 나타내는 것으로 보아 ADCA는 입자의 크기가 미세할수록 보다 낮은 온도에서 발열이 시작되는 것을 알 수 있었다. 비단열형 열량계인 DSC에 의한 측정값과 단열형 열량계인 ARC에 의한 측정값과의 차이는 단열효과에 기인한 값으로서 발열개시온도의 경우 T<sub>o,DSC</sub>-T<sub>o,ARC</sub>가 54-65°C, 발열최고온도의 경우 T<sub>m,DSC</sub>-T<sub>m,ARC</sub>가 26-42°C, 그리고 발열종료온도의 경우는 T<sub>f,DSC</sub>-T<sub>f,ARC</sub>가 7-28°C로 나타나고 있다. 이와 같은 단열효과는 입자의 크기가 작을수록 보다 크게 나타나고 있으며, 특히 발열개시온도에서 단열효과는 크게 나타나고 있다. 발열량의 경우 Q<sub>ARC</sub>-Q<sub>DSC</sub>가 130-150 cal/g로 단열효과가 매우 크게 나타나고 있으며, 발열량 또한 ADCA입자의 크기가 작을수록 발열량도 크고 단열효과도 크게 나타나고 있다.

## 참고문헌

1. Korea Fine & Specially Chemical General Book 1998, Chemical Information Service, 551(1997).
2. Waki, K.: Dye and Drug, **19**, 211(1974).
3. Morisaki, S.: Technical Recommendation of National Institute of Industrial Safety, Japan, RIIS-TN-81-1, 1(1981).
4. Townsend, D. I. and Tou, J. C.: *Thermochimica Acta*, **37**, 1(1980).
5. Wilberforce, J. K.: *I. Chem. E. Symposium Series* **85**, 329(1984).
6. Ottaway, M. R.: *Analytical Proceeding*, **23**, 116(1986).
7. Coates, C. F.: *Thermochimica Acta*, **85**, 369(1985).
8. Fisher, H. G. and Goetz, D. D.: *J. Loss Prev. Process Ind.*, **4**, 305(1991).
9. Phill O'Kane BSc.: "Accelerating Rate Calorimeter Experimental Report" Report No. 91/08, CSI(1991).
10. Coats, A. W. and Redfern, R. H.: *Analyst*, **88**, 906(1963).
11. Coates, C. G. and Riddell: *Chemistry and Industry*, **7**, 84(1981).
12. Kissinger, H. E.: *Analytical Chemistry*, **29**, 217(1957).
13. Morisaki, S., Komamiya, K. and Naito, M.: "Special Reserch on the Thermal Stability of Reactive Materials," Safety Document of National Institute of Industrial Safety, Japan, RIIS-SRR-83-1, 1(1983).