

## 有機過酸化物の熱分解 (第2報)

## 過酸化ベンゾイル誘導体の熱分解

原 泰毅\*, 中村英嗣\*, 陣内孝教\*\*

松山一夫\*\*, 清水 守\*\*

過酸化ベンゾイルとその塩素およびメチル置換体の熱安定性を判断する目的で、溶剤で希釈しない状態の分解温度、発火温度、分解速度を測定し、速度パラメータや半減期を比較検討した。

溶剤中での1次反応と異なり、融点の低いo-およびm-TPOを除き、固体の分解に特有な分解機構で進行する。また、半減期に限れば、長時間半減期を与える温度は液相で反応する両者が一番低く、ついで溶剤中(文献値)での反応で、固体の場合は一番高く安定である。

## 1. 緒 言

有機過酸化物の安全性一般についてはNoller<sup>1)</sup>の他、Armitage<sup>2)</sup>、北川ら<sup>3,4)</sup>の報告があり、また、利用者側で安全な取扱が行われるべく危険性の分類が行われている。しかし、Nollerが種々の危険性に対する試験法とそれらの結果から、半定量的に有機過酸化物の危険性を分類した以外には、過酸化物の安全性を定量的に取り扱った報告は少ない。

過酸化ベンゾイルの危険性は高い方で、NollerによればDeflagration Class<sup>1)</sup>であり、落つい感度も一般の火薬類よりも高い<sup>2)</sup>。過酸化ベンゾイルの分解機構については、多くの過酸化物についてがそうであるように、種々の溶剤中で検討<sup>5)</sup>されたものが多い。さらに、安定性の尺度として用いられている半減期や速度パラメータなども、ベンゼンなどの溶媒中<sup>6)</sup>で測定されたものが使用されている。

本研究は過酸化ベンゾイルおよびその誘導体として、塩素およびメチル置換体を選び、その安全性を判断するための諸データを得る目的で、溶剤などで希釈しない状態での熱分析や分解速度の測定などを行ったものである。

## 2. 実 験

## 2.1 試 料

BPOは日本油脂製で、シリコンオイルで50%に

1990年11月26日受理

\*九州工業大学工学部応用化学教室

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1

TEL 093-871-1931 内線 446

\*\*日本油脂株式会社武豊工場化薬研究所

〒470-23 愛知県知多郡武豊町字西門 82

TEL 0569-72-1403

希釈したものからメタノールを用いて抽出、再結晶して用いた。塩素およびメチル誘導体のオルトおよびパラ置換体は日本油脂製のものそのまま用いた。メタ置換体は、相当する酸塩化物と過酸化ナトリウムとの反応により合成<sup>7)</sup>した。

本研究に用いた7種の過酸化物の純度および本文中に使用する記号をTable 1に示した。純度はヨード滴定法<sup>8)</sup>により決定した。

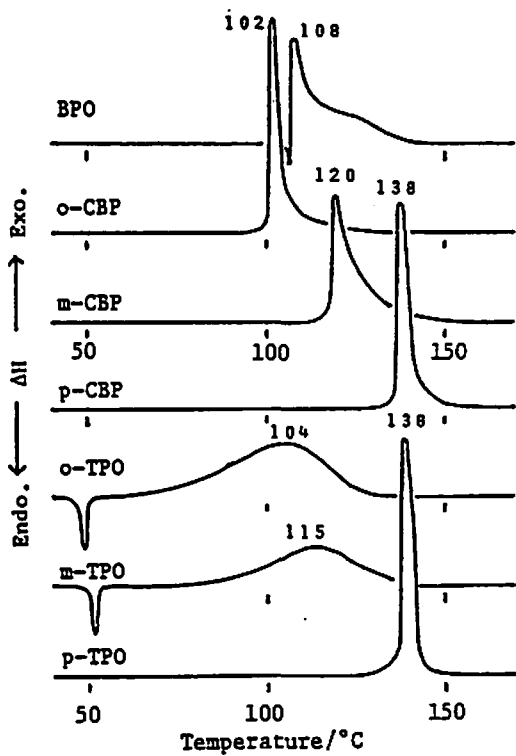
Table 1 Purity and symbol of benzoyl peroxides: (R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO)<sub>2</sub>

Substituent (R-)	Purity (%)	Symbol
H	98.3	BPO
o-Cl	98.6	o-CBP
m-Cl	98.1	m-CBP
p-Cl	98.1	p-CBP
o-CH <sub>3</sub>	99.8	o-TPO
m-CH <sub>3</sub>	99.0	m-TPO
p-CH <sub>3</sub>	99.0	p-TPO

## 2.2 熱分析

理学電機製のマクロ示差熱天秤および示差走査熱量計を用い、試料容器はアルミニウム製の密閉型容器のふたにピンホールを開けたものを用い、試料量1mg、加熱速度5 K/minで測定した。発熱量は硝酸カリウム、インジウム、スズおよび鉛の融解熱を基準とした。

発火温度の測定は、内径25mm、高さ140mmの石英容器を用いてクルップ法<sup>9)</sup>により行った。試料は約50mgを赤外分光用錠剤成形器でタブレット状<sup>9)</sup>に固め、6



Sample 1 mg (Seald holder)  
dT/dt=5°C/min

Fig. 1 DSC curves of benzoyl peroxides

等分した一片を容器中に投入し、80~100個の試料について測定した。

### 2.3 分解速度の測定

内径6mmのガラス管中に試料30mgを入れて電気炉中で所定の時間加熱し、冷却後ヨード滴定法により未反応の過酸化物を定量して分解率を計算した。

### 2.4 分解生成物の分析

分解時における飛散を防ぐために、試料30mgを内径6mmのガラス管中に封入し、電気炉中3K/minの加熱速度で分解終了まで加熱した。冷却後、ジクロロメタンに溶解してGC-MS法により分析した。用いた装置は株式会社津製作所のLKB-9000で、カラムはOV-25(3mm×2m)、カラム温度は昇温法(10K/min)で100~250°Cの温度範囲で測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 熱分解温度および発火試験

Fig. 1に7種の過酸化物のDSC曲線を示した。この結果より熱分解の開始温度、ピーク温度および発熱量をTable 2に整理した。BPOおよび各誘導体の分解開始温度は60~130°Cで、一般の火薬類に比べて低く、温度に対して敏感である。BPOは105°Cから融解を始め、その後急激な発熱分解を生じている。融解より低温で小さな発熱があり、これを分解開始温度(98°C)とする報告<sup>10)</sup>もあるが、本実験では認められなかった。

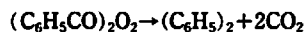
Table 2 Decomposition temperature and heat of decomposition of benzoyl peroxides from DSC

Sample	Decomposition temperature		Heat of decomposition (kJ/mol)
	Initial (°C)	Peak (°C)	
BPO	107	108	300
o-CBP	89	102	270
m-CBP	112	121	245
p-CBP	129	138	190
o-TPO	67	105	294
m-TPO	77	116	280
p-TPO	127	138	181

分解開始温度はo-TPOが最も低く、次いでm-TPOであるが、両者は融点が他に比べて低いので液相で緩やかに分解する。これに対して固相で分解するものは分解が開始すると急激な分解となる。この点に関しては分解速度の項で考察する。BPOと各異性体のピーク温度は塩素、メチル置換体ともにo<BPO<m<pの順に高くなっている。発熱量は

BPOが一番大きく上記のような傾向はみられない。

BPOは無溶媒下で加熱すると次のように分解してビ



フェニルを生じるとされているが<sup>11)</sup>、この理論減少量は36%で、CBPとTPOについても同様に考えると、それぞれ28%、32%となる。しかし、TG曲線より求めた値は上記の順に26%、15%、18%で、理論減少率

よりも小さい。このことは分解反応が上記のような簡単なものでなく、相当複雑な反応であることが予想される。これはDSC曲線の形が単純でなく、同じ形をしていないことから理解できる。

危険性という観点からみると、分解温度が低く発熱量が大きなものほど危険性が大きいと言えるが、単位時間当たりの発熱量も重要な要因である。o-TPOとm

-TPOは前者に属し、他は後者に該当する。

火災、爆発などの危険性に関する資料として、熱分解温度とともに試料の発火温度が測定される。発火温度は種々の因子の影響を受けるのでその物質に特有な物理定数とは言えないが、一定の条件下で測定することにより一連の化合物の発火性の難易を比較することが出来る。Table 3に最低発火温度、4秒待ち発火

Table 3 Ignition test of benzoyl peroxides

Sample	Ignition temp. (°C)		Activation energy (kJ/mol)
	Lowest	4sec	
BPO	106(118sec)	129	87.4
o-CBP	87(122)	105	84.7
m-CBP	114(121)	138	86.5
p-CBP	127(147)	163	81.9
o-TPO	104(20)	131	57.7
m-TPO	110(13)	136	60.2
p-TPO	131(146)	157	91.5

( ): Ignition delay time at the lowest temp.

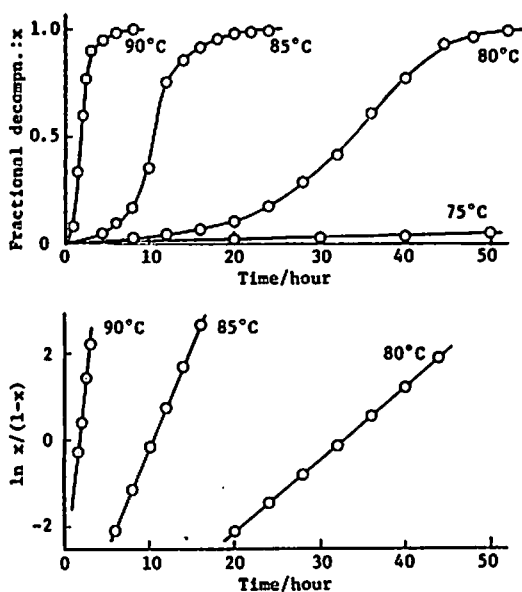


Fig. 2 Isothermal decomposition curves and linear plots for equation (1) ( $m=n=1$ ) for BPO

温度および活性化エネルギーをまとめた。ただし、ここで用いた過酸化物は大きな分解音をともなって白煙を生じ、発火にはいたらない。これは試料の分解温度が低いためと、試料量が少ないためであり、量が多くなると発火することも考えられるので、あえて発火と表現する。

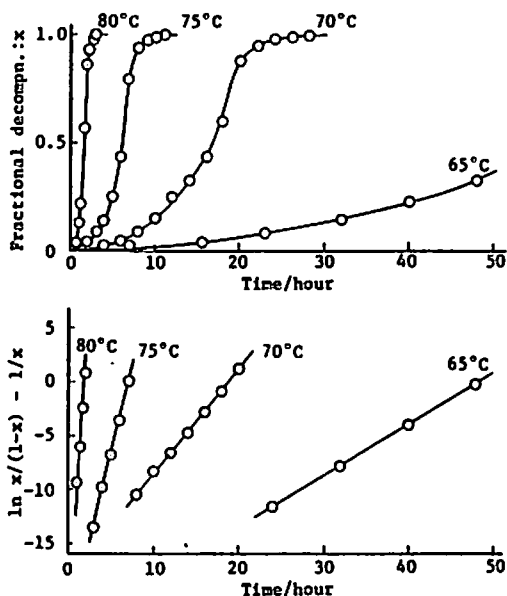


Fig. 3 Isothermal decomposition curves and linear plots for equation (1) ( $m=2, n=1$  for o-CBP)

BPOの発火温度(4秒待)は、本法では129°Cであり、過去の報告例(122~125°C)<sup>11)</sup>とはほぼ同じ値を示している。各過酸化物の4秒待温度はDSCにおける分解開始温度と良い対応を示している。Table 3には最低発火温度における待ち時間を併記したが、温度が低いものが待ち時間が短い傾向がみられ、それだけ分解速

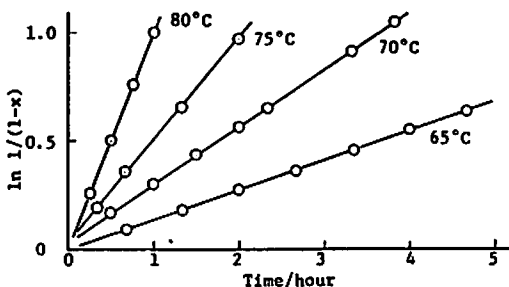
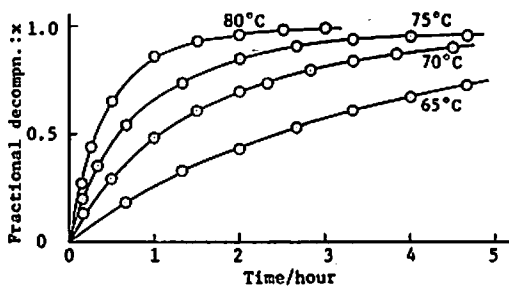


Fig. 4 Isothermal decomposition curves and linear plots for a first-order reaction for *o*-TPO

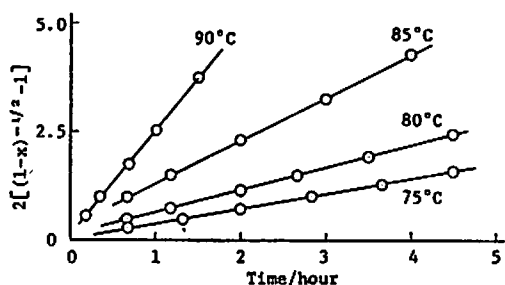
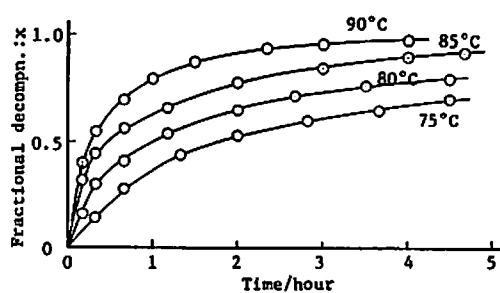


Fig. 5 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 3/2-order reaction for *m*-TPO

Table 4 Kinetic data for the thermal decomposition for benzoyl peroxides

Sample	Rate equation $dx/dt =$	Activation energy (kJ/mol)	Frequency factor $\ln A$ (A: hour <sup>-1</sup> )
BPO	$kx(1-x)$	260	87.0
<i>o</i> -CBP	$kx^2(1-x)$	248	86.9
<i>m</i> -CBP	$kx^2(1-x)$	228	75.8
<i>p</i> -CBP	$kx^2(1-x)$	234	74.3
<i>o</i> -TPO	$k(1-x)$	125	39.3
<i>m</i> -TPO	$k(1-x)^{3/2}$	139	42.8
<i>p</i> -TPO	$kx^2(1-x)$	266	85.2

度が大きいことが予想される。

### 3.2 分解速度

Fig. 2 ~ Fig. 5 に BPO, *o*-CBP, *o*-TPO および *m*-TPO の分解率-時間曲線と速度式への適合性を示すプロットを示した。*m*-CBP, *p*-CBP および *p*-TPO については速度は異なるが、速度式が *o*-CBP と同じなので、図を省略して、データを Table 4 にまとめた。

*o*-TPO および *m*-TPO 以外の分解率-時間曲線は、反応初期に誘導期がみられ、S 字型曲線であることから自触媒型の分解機構が考えられ、速度式は一般に(1)式で示される。

$$dx/dt = kx^m(1-x)^n \quad (1)$$

BPO については  $m = n = 1$ , 他は  $m = 2, n = 1$  のときに最も良い直線性を示した。BPO よりも *m* の

値の大きな過酸化化物の方が、分解生成物が分解速度に与える影響が大きい。

一方、*o*-および *m*-TPO には誘導期がみられず、一般の  $n$  次式で整理される。 $dx/dt = k(1-x)^n$  において *o*-TPO は  $n = 1$  で、*m*-TPO は  $n = 3/2$  のときに分解率がおよそ 10~90% で良い直線となる。

Nozaki と Bartlett<sup>(12)</sup> は BPO の分解速度式が(2)式で表されることを示した。第 1 項は BPO の 1 分子開裂、第 2 項は誘発分解の速度を表す。

$$-dP/dt = k_1P + k_2P^{3/2} \quad (2)$$

$P$ : BPO の濃度,  $k_1, k_2$ : 速度定数

この反応機構は有機溶剤中でのものであり、本実験での結果は固体の分解機構を説明する機構に近い。反応が原系と生成系との境界面で行っていると考えると、反応初期では  $x = kt^n$  の式となり、Fig. 2 および

Table 5 Temperature to give various half life (HL)  
( ): literature<sup>20), 21)</sup> (in dilute solution)

Sample	Temperature (°C)			ln r = A/T - B	
	1min. HL	1 hr. HL	10 hr. HL	A	B
BPO	111(130)	94(92)	85(74)	33690	91.85
o-CBP	101	82	72	28750	81.01
m-CBP	125	103	92	28240	75.01
p-CBP	140(132)	119(94)	108(75)	31120	79.45
o-TPO	114(113)	69(76)	48(57)	12130	35.46
m-TPO	115(131)	79(91)	62(73)	15790	44.79
p-TPO	135	115	104	32400	83.54

Fig. 3 の分解曲線と同じになる。一般には(3)式で示され<sup>13)</sup>,  $q = 0$  とすると(1)式と同じとなる。S 字型の分解曲線を示す過酸化物が、いずれも固相で分解していることもこの考えを支持するものである。

$$dx/dt = kx^m(1-x)^{nq} \quad (3)$$

一方、 $n$  次反応で分解する  $o$ -および  $m$ -TPO は融点が低く、分解は液相で起こる。溶媒中での反応機構に類似しておれば、(2)式となり  $o$ -TPO は 1 分子開裂反応が、 $m$ -TPO は誘発分解が律速段階であることが予想される。両者の分解温度が特異的に低いのも分解を促進する生成遊離基の自由度が高いので、低温で徐々に分解するので温度依存性が小さく、その結果活性化エネルギーが小さくなるものと考えられる。

次に、半減期と温度との関係を求め、種々の半減期を与える温度を計算して Table 5 にまとめた。これにより各異性体間の分解速度が比較できる。高温領域はさておき、1 および 10 時間半減期を与える温度から、分解速度は次のような順になる。また、電子供与基であるメチル置換体の方がいずれの置換位置においても分解速度が大きい。

塩素置換体  $o$ -CBP > BPO >  $m$ -CBP >  $p$ -CBP

メチル置換体  $o$ -TPO >  $m$ -TPO > BPO >  $p$ -TPO

BPO は電子供与基で置換されると分解が促進され、電子吸引基は分解速度を遅くするとされている<sup>14)</sup>。その理由は、電子供与基によって過酸酸素間の電子密度<sup>15)</sup>やカルボニル酸素上の電子密度<sup>16)</sup>が増加することにより、静電的反発が増加して分解が促進されるとするものである。メチル置換体の方が塩素置換体よりも分解速度が大きいことは上記の説明でもよいが、 $o$ -CBP の分解速度が BPO より大きく、 $p$ -TPO の分解が BPO より遅くなっているのはこれらの説明では不十分である。菊池ら<sup>17)</sup>は BPO と過酸化ジアセチルとの電子密度を計算して、過酸酸素、カルボニル酸素

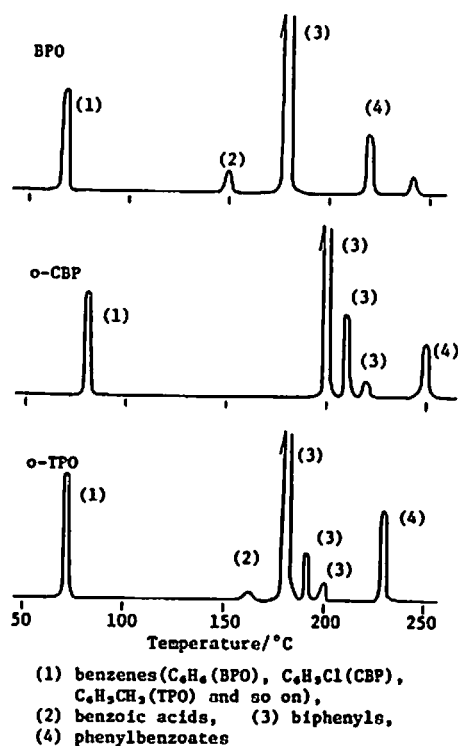


Fig. 6 Gas chromatograms of decomposition products of benzoyl peroxides

の密度はともに分解反応の速い過酸化ジアセチルの方が BPO よりも小さいとし、単純に、電荷の反発の大小のみが分解速度を支配するものではないとしている。

溶剤中(アセトフェノン)で測定した分解速度式はいずれの試料についても 1 次式<sup>18)</sup>であるが、分解しやすさの順序は本実験の結果とはほぼ一致している。ジアルキルパーオキシドがそうであったように<sup>19)</sup>、溶剤で希釈した場合の半減期は一般に長く分解速度が小さい。Table 5 の試料では、液相で分解する  $o$ -TPO と  $m$ -TPO は同じ半減期を与える温度が溶剤中の方が高

く、同様の傾向がみられる。固相で分解する場合はその逆に、特に長時間半減期を与える温度が低くなっている。即ち、半減期の温度依存性が大きいことが解る。

### 3.3 分解生成物

Fig. 6 に分解生成物をGC-MS法により分析したクロマトグラムを示した。各異性体については $o$ -置換体で代表した。BPOからの生成物はベンゼン、安息香酸、ビフェニルおよび安息香酸フェニルが主である。CBPでは以上の塩素置換体、TPOではメチル置換体であった。その中でもビフェニル誘導体のピークが特に大きく、これらが主生成物と目える。さらに、ビフェニル誘導体には3種の異性体が確認された。また、気体生成物からは二酸化炭素の生成が認められた。

BPOから生成するビフェニルを定量分析したところ、19mol%で、さきに述べたような単純な脱炭酸反応ではなく、誘発分解が併起している。クロマトグラムに現れるのは揮発性成分のみであり、溶剤に溶けない部分も多少認められた。

### 4. 結 論

過酸化ベンゾイル誘導体の熱安定性を検討して次のような結論を得た。

1) 分解の開始温度は多少異なるが、DSCのピーク温度および最低発火温度は置換基によらず $o$ -<BPO< $m$ -< $p$ -の順番に高くなる。

2) 融点が低く、液相で分解する $o$ -および $m$ -TPOと固相で分解する他の過酸化化物とでは分解の様相が異なる。前者は融解後緩やかに分解するが、後者は分解が開始すると急激なピークとなる。

3) 分解速度式も前者が $n$ 次式に従うのに対して、後者は誘導期をともなう固体の分解反応にみられる自触式に従う。

4) 分解速度は塩素置換体にくらべ、電子供与基を持つメチル置換体の方が大きい。しかし、 $o$ -CBPの分解速度がBPOより大きく、 $p$ -TPOのそれがBPOより小さいので、置換基の効果は過酸酸素やカルボニル酸素の電子密度のみでは説明できない。

5) 分解生成物は二酸化炭素、ベンゼン、ビフェニル、安息香酸フェニルおよびその置換体であるが、ビ

フェニル誘導体の生成率が特に大きい。

### 文 献

- 1) D. C. Noller, S. J. Marurowski, G. F. Linden, F. J. G. De Leeuw, O. L. Mageli, Ind. Eng. Chem., 56, 19 (1964)
- 2) J. B. Armitage, H. W. Strauss, *ibid.*, 56, 28 (1964)
- 3) 北川 宏, 津田武夫, 中嶋義弘, 小山田盛方, 安全工学, 4, 131 (1965)
- 4) 北川 宏, 安全工学, 7, 171 (1968)
- 5) 例えば W. E. Cass, J. Am. Chem. Soc., 68, 1976 (1946)
- 6) 北島昇吾, 有合化, 22, 574 (1964)
- 7) C. C. Price and E. Krebs, Org. Syntheses, 23, 65 (1948)
- 8) 竹内靖弘, 大田一吉, 酒井昇平, 有合化, 23, 846 (1965)
- 9) 吉田忠雄, 総合安全工学研究所編, "火災・爆発危険性の測定法", 日刊工業新聞社(1977)p14
- 10) 森崎 繁, 日化, 11, 1773 (1982)
- 11) 日本化学会編, "化学防災指針", 丸善(1980)p103
- 12) K. Nozaki, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 68, 1686 (1946)
- 13) 鍵谷 勤, "化学反応の速度論的研究法上", 化学同人(1970)p408
- 14) 菊池 修, 有合化, 37, 678 (1979)
- 15) C. G. Swain, W. H. Stockmayer, J. T. Clarke, J. Am. Chem. Soc., 72, 5426 (1950)
- 16) 井本 稔, "有機反応の理論", 共立出版(1961) p.430
- 17) O. Kikuchi, A. Hiyama, K. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 11 (1978)
- 18) A. T. Blomquist, A. J. Buselle, J. Am. Chem. Soc., 73, 3882 (1951)
- 19) 原 泰毅, 中村英嗣, 陣内孝教, 松山一夫, 清水守, 工業火災投稿中
- 20) 日本油脂協会資料, "有機過酸化化物"
- 21) 化薬アクゾン資料, "有機過酸化化物"

## The Thermal Decomposition of Organic Peroxides ( II )

### The Thermal Decomposition of the Derivatives of Benzoyl Peroxides

by Yasutake HARA\*, Hidetsugu NAKAMURA\*, Takanori JINNOUCHI\*\*,  
Kazuo MATSUYAMA\*\* and Mamoru SHIMIZU\*\*

The temperatures of decomposition, ignition temperatures and the decomposition rates for benzoyl peroxide and its derivatives which are substituted in ortho-, meta- and para-position by Cl and methyl group were measured to evaluate their stabilities to heat.

Various types of rate equation for isothermal decomposition in neat are found and they are different from those in literature for decomposition in solution which is first order.

(\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho, Tobata, Kitakyushu 804 Japan

\*\*Taketoyo Plant, Nippon Oil & Fats Co., Ltd., Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi 470-23 Japan)

---