

有機過酸化物の熱分解(第4報)

—過酸化ケタールの熱分解—

原 泰毅*, 納富由美子*, 中村英嗣*

清水 守**, 陣内孝教**

3種の過酸化ケタールの溶剤などで希釈しない状態での分解温度, 分解速度を測定し, 速度パラメーターや半減期を比較検討した。また, 熱分解生成物の分析を行って, 分解機構を考察した。

分解速度はいずれのケタールも3/2次に従い, 一結合開裂と誘発分解が同時に生起しているように思われる。半減期は溶剤で希釈された状態と大差なく, 特に希釈しない状態の方が短いと言う傾向は見られなかった。

1. 緒言

過酸化物の危険性を半定量的な方法で分類した報告にはNollerら¹⁾のものがあるが, 分解速度の測定や分解機構などを検討したものは溶剤中の希薄溶液状態で行われたものが多い²⁾。また, 速度パラメータをまとめた書にC. H. Bamfordら³⁾によるものがあるが, これも溶剤中で求めたものである。さらに本研究で取り上げた過酸化ケタールについての記述はこの中にはなく, PH 22 (Table 1 参照)の類似化合物のジフェニルメタン中におけるデータ⁴⁾が見られる程度である。

過酸化物の熱安定性を知るためには, 溶剤などで希釈しない状態での分解温度や分解速度を測定することが重要である。

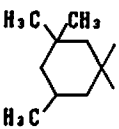

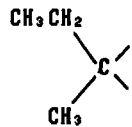
本研究は過酸化ケタール $(CH_3)_3COOROC(CH_3)_3$ の中で, Rが環状のものと同環式の過酸化物3種を選び溶剤で希釈しない状態での, 分解温度や分解速度の測定, 分解生成物の分析などを行って熱安定性を検討したものである。

2. 実験

2.1 試薬

3種の過酸化物はいずれも日本油脂製のものそのまま使用した。Table 1 に構造式, 純度, 本文中に用いた記号などをまとめた。純度はヨード滴定法(塩

Table 1 Purity and symbol of peroxyketals:
 $(CH_3)_3COOROC(CH_3)_3$

Substituent (R-)	Purity	Symbol
	97.4	PH3M
	97.5	PHC
	97.1	PH22

酸法⁵⁾により決定した。不純物の主なものは原料のケトンや製造時の副生成物であるジ-*n*-ブチルパーオキシサイドである。

2.2 熱分析

理学電気焼製のマイクロ示差熱天秤を用い, 試料容器はアルミニウム製の密閉型容器のフタにピンホールを開けたものを使用した。試料量 5mg, 加熱速度は 5K/min で測定した。

2.3 分解速度の測定

内径 6mm ガラス管中に試料 30mg を入れ, 一定温度

1992年5月19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

**日本油脂株式会社化成品研究所
〒470-23 愛知県知多郡武豊町字西門 82
TEL 0569-72-1403

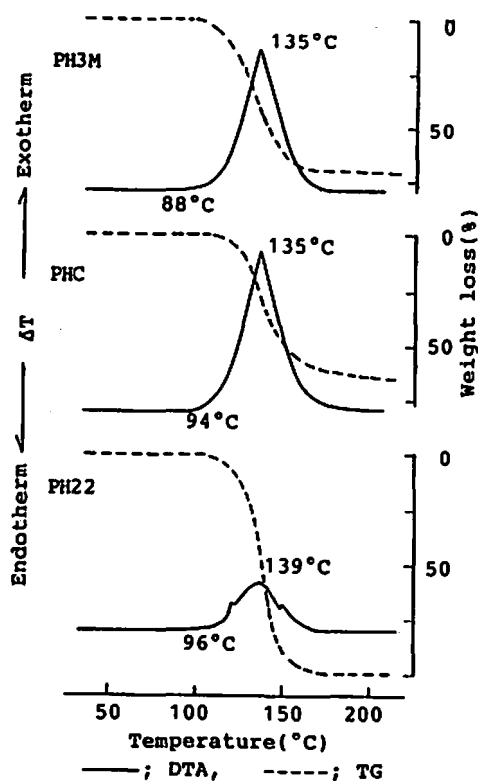


Fig. 1 DTA and TG curves of peroxyketals

に保った油浴中で所定の時間加熱し、分解しないで残っている過酸化物を先に述べた定量法によって決定し、分解率を算出した。

2.4 分解生成物の分析

内径6mmのガラス封管中で30mgの試料を、(1)定温法(180°Cで3分間)および(2)昇温法(3 K/minで180°Cまで)で加熱した試料をGC-MS法により分析した。用いた装置は株式会社島津製作所製のLKB-9000で、カラムはDOP(3mm×2m)、カラム温度は昇温法(10K/min)で30~200°Cの温度範囲で測定した。

また、同様の分解試料をガスクロマトグラフ法(内部標準法)により分析し、主な生成物を定量した。装置は島津製作所製のGC-4C型で、カラムはシリコンSE-30(3m)を使用した。

3. 結果および考察

3.1 熱分析

有機過酸化物を加熱すると発熱分解が起こり、試料量が多いと発火、爆発に至る。このために有機過酸化物を安全に取り扱うためには、分解温度を知ることが必要である。3種の過酸化ケタールのDTA-TG曲線をFig. 1に示した。

分解開始温度およびピーク温度はどの試料もほぼ同じである。発熱量の目安となるピーク面積はPH 22

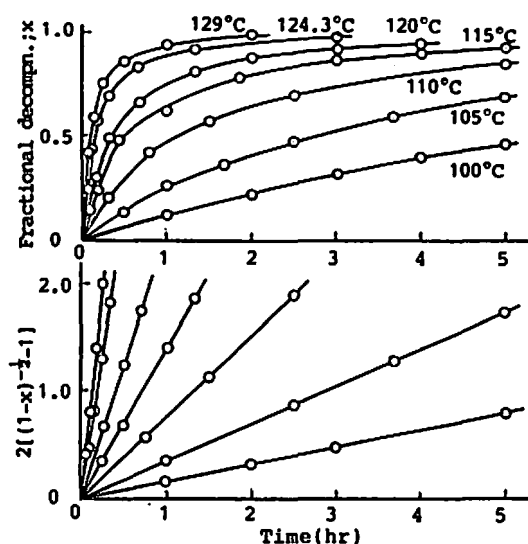


Fig. 2 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 3/2-order reaction for PH3M

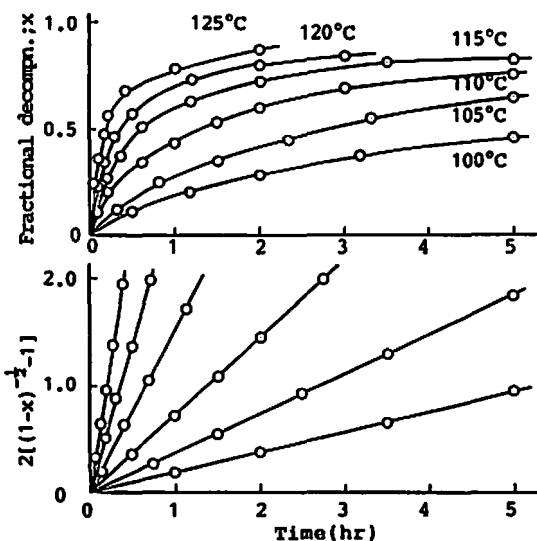


Fig. 3 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 3/2-order reaction for PHC

ではPH3MやPHCほど大きくない。この理由は分解時の試料の蒸発および分解生成物の蒸発の難易によるものがTG曲線から予想される。即ち、PH22では100%の重量減少が有るのに対して、他は200°Cまでに約30%の不揮発性生成物が残っている。

3.2 分解速度の比較

種々の有機過酸化物の分解特性を示す指標の例として、半減期と活性化エネルギーが用いられる。半減期は過酸化物が分解してその活性酸素量が1/2になるの

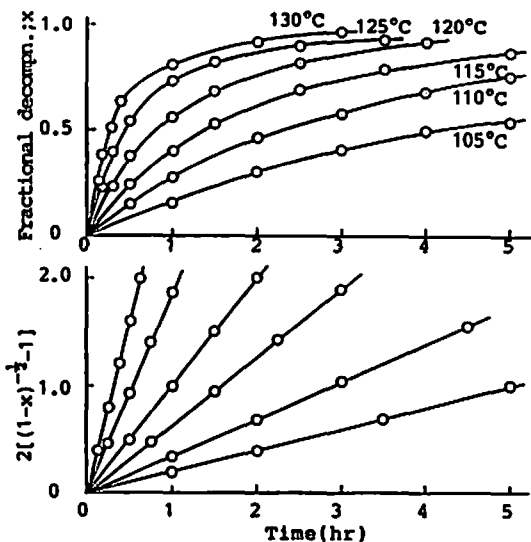


Fig. 4 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 3/2-order reaction for PH 22

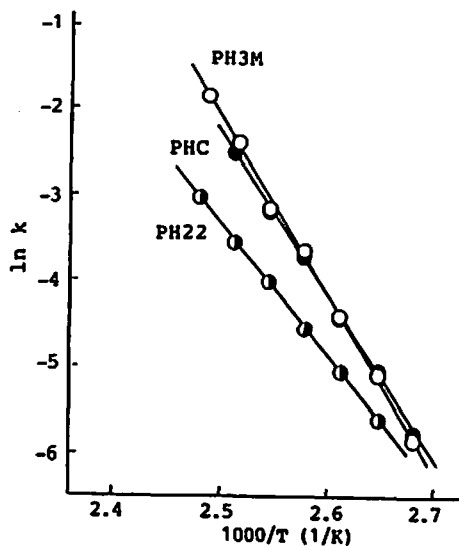


Fig. 5 Arrhenius plots for the decomposition of peroxyketals

に要する時間で示され、重合開始剤などを選択する際には半減期が10時間となる温度を参考にする⁶⁾。

3種の過酸化ケタールの定温過程における分解曲線と速度式に対する適合性を示す直線をFig. 2~Fig. 4に示した。速度式は一般 n 次式の $n = 3/2$ が適当で、

$$dx/dt = k(1-x)^{3/2}$$

分解率が約80%まで良い直線性を示している。

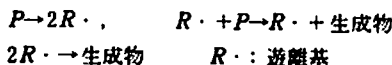
なお分解率は、実際の活性酸素量の減少がPH3Mが95%まで、PHCは90%までで停止する傾向がみられるので、それぞれの値を100%と換算した値を用いた。この理由は空気中の酸素の影響で、125℃以下の温度では反応系中に安定な過酸化物が生成するためであることを、アルゴン中での分解曲線から確かめた。

Swainら⁷⁾は、誘発分解を含む過酸化物の分解速度式が(1)式となることを示し、

$$-dP/dt = k_1P + k_2P^2 \quad (1)$$

P : 過酸化物濃度, k_1, k_2 : 速度定数

さらに、Nozaki と Bartlett⁸⁾は過酸化ベンゾイルを用いて次のような連鎖反応を仮定すると $n = 3/2$ になることを示した。



彼らが行った実験はすべて溶剤中でのものであり、多くの溶剤中での分解は1次式に従うことから⁶⁾、溶剤中では1分子開裂の1次の項が、本実験のような溶剤で希釈しない状態では過酸化物濃度が高いから1分子開裂に比べて誘発分解の速度が大きくなることが予想され、その結果第2項が重要となって一般3/2次反応となる。

次に速度定数を求めて、Arrheniusプロットを行ったのがFig. 5で、この直線の傾きから活性化エネルギーと頻度因子を求めてTable 2に示した。PH22の分解速度が他よりやや小さく、またその傾向は温度が高くなるほど大きくなる。活性化エネルギーと頻度因子はPH3MとPHCの値がほぼ等しく、PH22に関する値はそれより小さくなっている。95℃付近で3者が同じ速度で分解し、高温になるほどPH22の分解速度が小さくなることを示している。

次に速度定数(2)式と半減期(3)式から半減期と温度

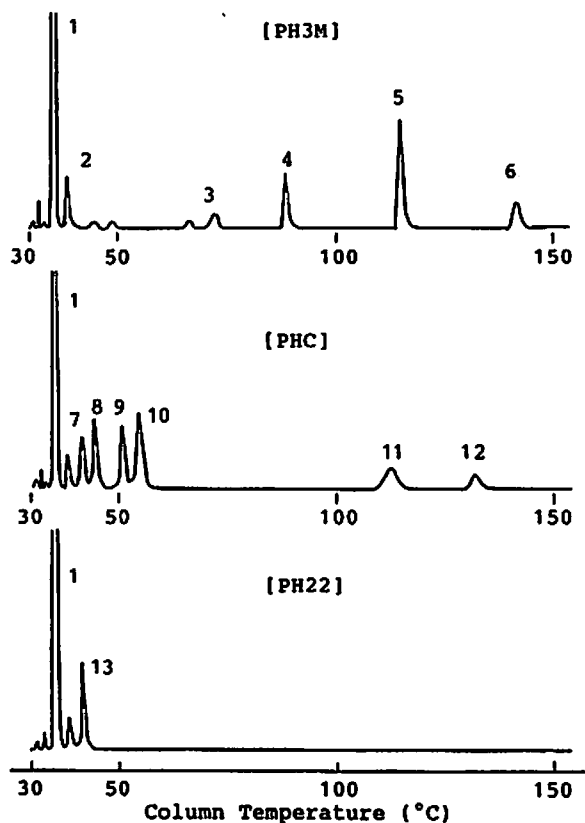
$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

Table 2 Kinetic data for the thermal decomposition of peroxyketals

Sample	Rate equation dx/dt	Activation energy (kJ/mol)	Frequency factor $\ln A$ ($A: \text{min}^{-1}$)
PH3M	$k(1-x)^{3/2}$	168	48.2
PHC	"	165	47.2
PH22	"	132	36.4

Table 3 Temperature to give various half life(HL) ():literature(in dilute solution)

Sample	Temperature (°C)			ln $\tau = A/T - B$	
	1min. HL	1hr. HL	10hr. HL	A	B
PH3M	144(148)	112(109)	95.8(90)	20240	48.49
PHC	146(154)	113(112)	96.3(91)	19880	47.44
PH22	162(161)	118(121)	96.7(103)	15830	36.42



No and products are the same as those in Table 4
Fig. 6 Gas chromatograms of decomposition products of peroxyketals

$$\tau = 2(\sqrt{2} - 1)/k \quad (3)$$

との関係を求め Table 3 に示した。この式を用いて種々の半減期を与える温度を計算し Table 3 に併記した。いずれの時間の半減期に対しても PH22 に関する温度が一番高く、PH3M と PHC はそれより低く、ほぼ同じ温度となった。

括弧内の値は溶剤中での希薄溶液状態での文献値⁶⁾であるが、本実験の希釈しない状態での温度と大きな違いは認められない。これは先に報告した過酸化ジアルキル⁹⁾、過酸化ベンゾイル¹⁰⁾および過酸化エステ

ル¹¹⁾が、いずれも希釈しない状態で不安定であった性質と異なっている。また 25°C における半減期を計算すると一番短い PH22 で 34 年となり、室温における経時変化はほとんど無い。

3.3 分解生成物

分解の危険性については先に述べた物理的測定結果からだけではなく、分解過程における分子構造の変化を知ること、安全な取り扱い方法を確立する上で重要となる。各過酸化物を定温法で加熱分解した試料のガスクロマトグラムを Fig. 6 に示し、マススペクトルから予想される化合物とその定量分析の結果を Table

Table 4 Decomposition products of the peroxyketals (mol/mol)

Peak No. in Fig.6	Products	PH3M		PHC		PH22	
		(1)*	(2)*	(1)	(2)	(1)	(2)
1	acetone	1.79	0.96	1.61	0.46	1.57	0.90
2	t-butanol	0.23	1.04	0.18	1.17	0.12	0.17
3	2,4,4-trimethyl- -1-pentene	0.03	trace	-	-	-	-
4	1,1,3-trimethyl- cyclopentane	0.04	trace	-	-	-	-
5	2,2,4-trimethyl- hexane	0.22	trace	-	-	-	-
6	3,3,5-trimethyl- cyclohexanone	0.01	0.02	-	-	-	-
*	n-pentane	-	-	0.02	0.01	-	-
7	n-hexane	-	-	0.04	trace	-	-
8	2-methylhexane	-	-	0.05	trace	-	-
9	n-heptane	-	-	0.10	trace	-	-
10	n-pentanal	-	-	0.16	trace	-	-
11	cyclohexanone	-	-	0.02	trace	-	-
12	n-dodecane	-	-	0.07	trace	-	-
13	ethylmethylketone	-	-	-	-	0.19	0.26

* (1) by heating at 180°C for 3 min

(2) by heating to 180°C at a heating rate of 3K/min

4に示した。生成物の確認はマススペクトルデータ集¹²⁾およびガスクロマトグラフの保持容量を比較して行った。Fig. 6は Silicon SE-30カラムを用いたものであるが、PEG-6000カラムを用いるとn-ペンタンの生成が確認されたので追加記載した。

PH3Mからの主な分解生成物はアセトン、t-ブタノール、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン[I], 1,1,3-トリメチルシクロペンタン[II], 2,2,4-トリメチルヘキササン[III], 3,3,5-トリメチルシクロヘキササン[IV]であった。アセトンとt-ブタノールはt-ブトキシラジカルより生じたものである。環が開裂したアルキル基の部分でビラジカル($R_1 = \cdot CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2 \cdot$)とすればIは環の開裂の際の R_1 の水素の移動をとともなる不均化と同様な反応により生じ、IIは R_1 の環化によって生じる。IIIは HR_1CH_3 と表せる。IVは環の開裂が無く、アセトンの生成と同様なオキシラジカルから生成するが、PH3Mを製造する原料のケトンであるから、不純物として混入した可能性もある。

PHCの主な分解生成物はアセトン、t-ブタノール、n-ペンタン[V], n-ヘキササン[VI], 2-メチルヘキササン, n-ヘプタン, n-ドデカン, シクロヘキササン[VII]である。PH3Mと同様なビラジカル($R_2 = \cdot CH_2CH_2C(H_2)CH_2CH_2 \cdot$)を考えるとVは HR_2H , VIは HR_2CH_3

と表される。他のアルカンはアルキルラジカルの複雑な反応によるもので、アルデヒドやその他の生成物も見られる。VIIはPHCのNの場合と同様である。

PH22の主な分解生成物はアセトン、t-ブタノール、エチルメチルケトンである。分子を構成するアルキル基が小さいのでメタンやエタンなどの気体生成物が多いことが予想される。エチルメチルケトンは前2者のNおよびVIIの場合と同様である。

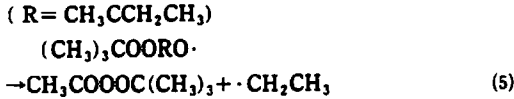
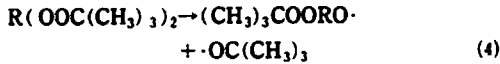
加熱速度の大きい場合はアセトンとt-ブタノールが約1.7~2モル生成しているのでブトキシラジカルのはとんどがこの2つの化合物になっている。加熱速度の違いによる両者の生成量の違いが特徴的である。緩やかに加熱した場合のアルコールの生成量が大きいことは、この場合の方が水素引き抜き反応が起こり易いことを示している。

アルカンの生成量は加熱速度の大きい方が多い。これは急激な分解で種々のアルキルラジカルが生じ易く、その再結合によって生じたものであり、分解が緩やかであると、酸素を含んだ揮発性の小さな分子が出来易いものと考えられる。

原料ケトンに相当するケトンの生成量はPH22が約20%以上であるのに対して、PH3MとPHCの場合は試料の不純物に相当する程度であった。

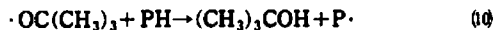
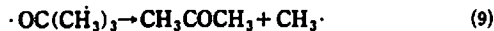
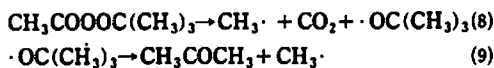
駒井ら⁴⁾がPH22のエチル基がイソプロピル基であ

る2, 2-Bis(t-butylidioxy)-3-methylbutane について提案した溶剤中での反応と類似の反応が, PH 22についても考えられるとすれば次のようになる。



即ち, (4)式のように2つの酸素-酸素結合のうちの1つが開裂し, 続いて(5)式のように過酸化エステル中間生成物が生成する機構を報告している。非環式のPH 22は環式のPH3MやPHCとは異なり, 原料ケトンが生成する(6)式の機構も考えられている。

過酸化エステル中間生成物は先に報告¹¹⁾したように, (7)式のように過酸化結合が開裂するか, (8)式のようにCO₂も脱離する機構も示されている。t-ブトキルラジカルは(9)式のようにメチルラジカルが脱離してアセトンになるか(10)式のように水素を引き抜いてt-ブタノールになる。



本研究のような希釈しない状態では過酸化エステル中間体の生成が確認できなかったことから(4), (5)の段階を経るとは断言出来ない。また, 速度式の相違からも, 溶剤中では(4)式の1分子開裂が, 希釈しない状態では(10)式の誘発分解が律速となるようである。

4. 結 論

3種の過酸化ケタールの熱反応性を検討して次のような結論を得た。

- 1) 分解温度は3種の過酸化ケタールともほとんど同じである。
- 2) 分解速度はPH 22が他に比べて少し小さく, 速度式はいずれも $dx/dt = k(1-x)^{3/2}$ (x : 分解率)と

なった。

- 3) 半減期の温度依存性を示す式を導いて計算すると, 1分~10時間の半減期を与える温度は上記の傾向と全く同じで, PH 22がやや高く, 他の2者はほとんど同じ温度であった。
- 4) 以上の事から非環式の方が環式の過酸化ケタールよりも安定で, 環のメチル基の存在は安定性にほとんど無関係であると言える。
- 5) 分解生成物の分析からは, 希釈しない状態では一結合開裂と誘発分解が主な反応である。

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) 例えば W. E. Cass, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1976(1946)
- 3) C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, "Comprehensive Chemical Kinetics 5, Decomposition and Isomerization of Organic Compounds", Elsevier(1972)p. 488
- 4) T. Komai and S. Suyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 3045(1985)
- 5) 有機過酸化物研究グループ編, "有機過酸化物—その化学と工業的利用—", 化学工業社(1973)p. 137
- 6) 日本油脂研究所資料, "有機過酸化物"
- 7) C. G. Swain, W. H. Stockmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5426(1950)
- 8) N. Nozaki, P. D. Bartlett, *ibid.*, **68**, 1686(1946)
- 9) 原 泰毅, 中村英嗣, 陣内孝教, 松山一夫, 清水守, *工業火薬*, **52**, 350(1991)
- 10) *ibid.*, **52**, 356(1991)
- 11) 原 泰毅, 上田 望, 中村英嗣, 清水 守, 陣内孝教, *ibid.*, **52**, 377(1991)
- 12) E. Stenhagen, S. Abrahamson, F. W. McLafferty, *Atlas of Mass Spectral Data*, John Wiley and Sons(1969)

The thermal decomposition of organic peroxides (N)

The thermal decomposition of peroxyketals

by Yasutake HARA*, Yumiko NOTOMI*, Hidetsugu NAKAMURA*
Mamoru SHIMIZU**, Takanori JINNOUCHI**

The temperatures of decomposition and the decomposition rates for three peroxyketals in neat were measured to evaluate their stabilities to heat and the thermal decomposition reaction schemes of these peroxyketals were studied on the basis of the qualitative and quantitative results by gas chromatography, mass spectrometry and iodometry.

The rate equations for isothermal decomposition in neat are $3/2$ order, and the half-life for the pure peroxides (in neat) are the same as those in literature for decomposition in solution.

(*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)
