

IPPとNPPについてはDOP(3mm×2m),EHPについてはシリコンSE-30(3mm×3m)を用いた。カラム温度はFig.7に示したように定温法と昇温法によった。

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種の過酸化ジカーボネートのDTA-TG曲線をFig.1に示した。NPPのTG曲線はIPPのものと同様であるので省略した。

いずれも40~100℃で発熱分解している。分解開始温度およびピーク温度はIPPとNPPはほぼ同じであるが、EHPはこれらよりも約10℃高い。また、分解が最も激しいのはIPPで、NPP、EHPの順となっている。

重量減少はIPPが100℃で、NPPは130℃で100%となっており、ほとんどの分解生成物が低沸点であることが予想されるが、EHPについては発熱分解ピークより高温でも緩やかな減少が続き、分解生成物が徐々に蒸発して行く。発熱分解時の重量減少が25%である

のは、EHP 1モルから2モルの二酸化炭素が脱離するのに相当し、発熱分解の主は脱炭酸反応であることが予想される。

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⁶⁾。

3種の過酸化ジカーボネート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.5に示した。速度式は、NPPとEHPについては一般n次式のn=2が適当であったが、

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

IPPについては43℃を境に、高温側では誘導期が見られ、S字形の曲線となるので、自触媒型の速度式となり、

$$dx/dt = kx^q(1-x)^q$$

p=q=1の場合に適合した。低温側ではNPPやEHPと同様に2次式に適合した。いずれの場合も分解率が80%程度まで良い直線性を示している。

IPPの場合に分解開始後加速される事実は、Nollerら¹⁾がIPPをDetonation Classに分類したことを裏付けるものである。浴温は±0.1℃の誤差内で保たれているが、試料温度を測定すると、分解熱によ

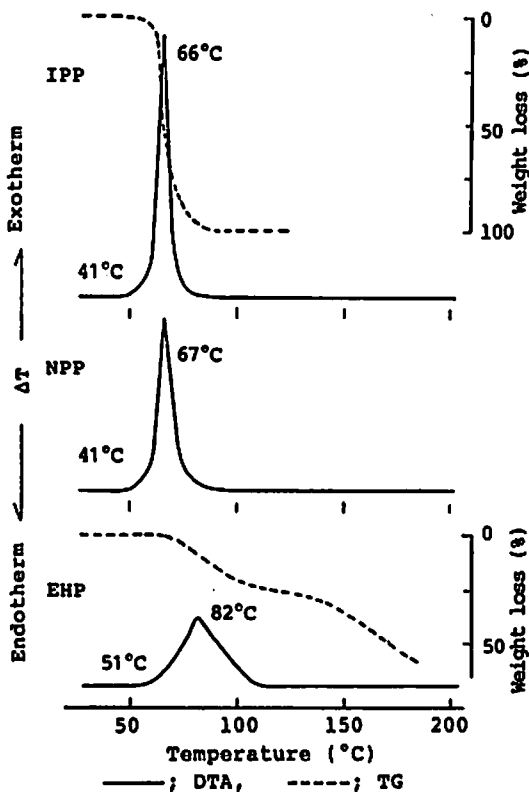


Fig. 1 DTA and TG curves of peroxydicarbonates

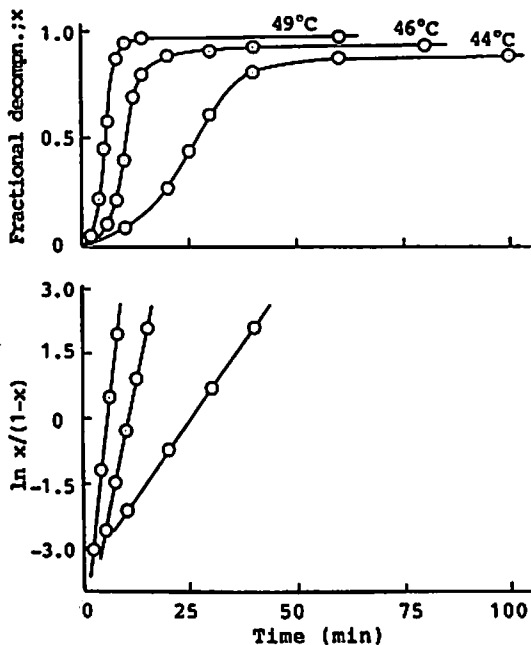


Fig. 2 Isothermal decomposition curves and linear plots for an autocatalytic reaction for IPP

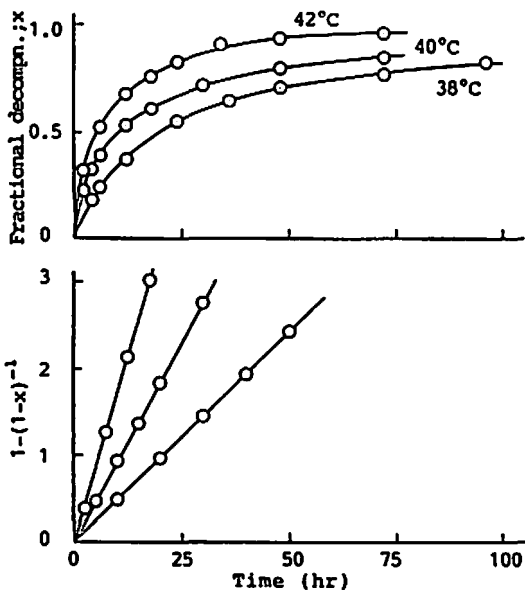


Fig. 3 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 2-order reaction for IPP

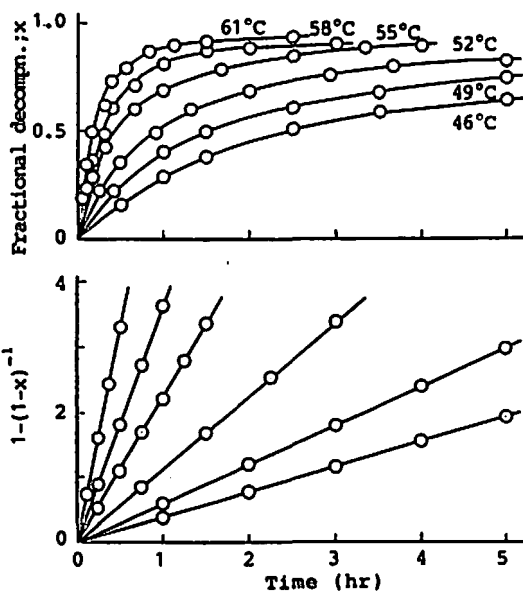


Fig. 5 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 2-order reaction for EHP

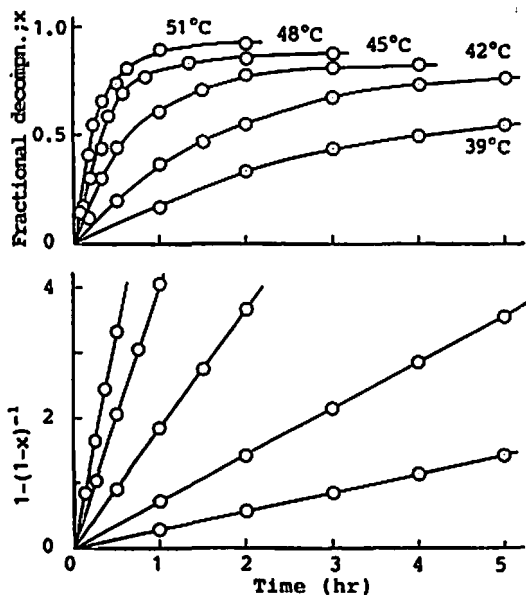


Fig. 4 Isothermal decomposition curves and linear plots for a 2-order reaction for NPP

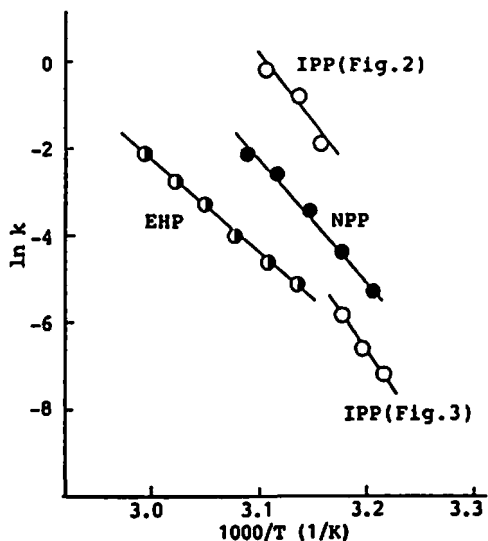


Fig. 6 Arrhenius plots for the decomposition of peroxydicarbonates

り試料温度が上昇することがわかった。即ち44℃では20分後に0.5℃、46℃では8分後に6℃、49℃では4分後に10℃上昇した。分解が加速される原因の一つはこの温度上昇によるものであるが、速度式が自触媒型になるのは分解初期に誘導期が存在することで間違いないことである。なおその他の場合に速度式が2次式になることについては後に述べる。

次に Fig. 2~Fig. 5 の直線の傾きから速度定数 k を求め、その Arrhenius プロットを Fig. 6 に示した。先に述べたように IPP については二つの速度式の2直線となる。この図より活性化エネルギーと頻度因子を求めて Table 2 にまとめた。

EHP は IPP や NPP より少し高い温度で同じくらいの分解速度を示し、分解速度の温度依存性(活性化エネルギー)も小さい。活性化エネルギーと頻度因子

Table 2 Kinetic data for the thermal decomposition of peroxydicarbonates

Sample	Temp.(°C) range	Rate equation dx/dt	Activation energy (kJ/mol)	Frequency factor ln A (A: min ⁻¹)
IPP	44-49	$kx(1-x)$	277	103.6
	38-42	$k(1-x)^2$	267	96.2
NPP	39-51	"	213	84.0
EHP	46-61	"	174	60.5

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

Sample	Temperature (°C)			ln $\tau = A/T - B$	
	1 min. HL	1 hr. HL	10 hr. HL	A	B
IPP(H)*	55 (88)	41 (56)	—	29750	90.73
(L)*	—	48 (56)	40 (41)	32320	96.72
NPP	59 (93)	43 (57)	35 (41)	27840	83.94
EHP	73 (91)	51 (58)	40 (44)	20940	60.50

*Calculated from equation for high temperature range (H) and for low temperature range (L)

子の値は、ともに大きい順に IPP, NPP, EHP で、この傾向は熱分析における分解の激しさの傾向と一致している。

また各温度における半減期を求め、それにより半減期と温度との関係性を求めて 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。IPP については測定温度範囲から、1 分半減期を与える温度は自触媒型反応式より、10 時間半減期については 2 次式より、1 時間半減期を与える温度は両方の式を用いて計算した。

いずれの時間の半減期についても EHP の温度が一番高く、他の 2 つはそれより低くほぼ同じであった。炭素数の多い 2-エチルヘキシル基を持つ EHP は、炭素数の少ないプロピル基を持つ IPP や NPP より安定である。分解機構については後に述べるが、生じるラジカルが安定なものほど分解しやすいと考えられる。かっこ内の値は溶剤中での希薄溶液状態での文献値⁶⁾である。希釈しない状態の方が低い温度となっているのは先に報告した試料と同様である。^{7), 8), 9)}

また、室温 (25°C) における半減期を計算すると IPP, NPP, EHP の順に 87 日、9 日、12 日となり、これらの過酸化物は低温活性であり¹⁰⁾、貯蔵温度は -15°C^{5), 6)}とあるように、貯蔵、取扱いには十分な注意が必要である。

3.2 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なく、分解過程における分子構造の変化を知ることも、安全な取り扱い方法を確立する上で重要となる。3 種類の過酸化ジカーボネートを加熱分解し

た試料のガスクロマトグラムを Fig. 7 に示し、マススペクトルから予想される化合物を Table 4 に示した。生成物の確認はマススペクトルデータ集¹¹⁾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。

IPP の主な分解生成物は二酸化炭素、2-ブテン、エチレンオキシド [I]、メチルイソプロピルエーテル [II]、アセトン、2-プロパノール [III] である。IPP の酸素-酸素 1 重結合開裂の後に CO₂ がとれ、RO· (R = -CH(CH₃)₂) が生じ、反応式に示すようにこれからアセトンや [III] を生じ、また、これよりメチルラジカルが取れて [I] が生じたものと考えられる。さらに [II] は RO· にメチルラジカルが結合したものであり、2-ブテンは R· よりメチルラジカルが取れたものが 2 分子結合した形である。

NPP の主な分解生成物は二酸化炭素、アセトン、n-ブタン、プロピオンアルデヒド [N]、ギ酸-n-プロピル [V]、1-プロパノール [W]、3-ペンタノールである。ピークの大きさからみると、CO₂、n-ブタンと [V] の生成量が多い。NPP についても酸素-酸素 1 重結合開裂の後に CO₂ が取れて RO· (R = -CH₂CH₂CH₃) が生じ、これより [N] や [V] を生じる。[V] は RO· に ·COH が結合したものであろう。

EHP の主な分解生成物は二酸化炭素、n-ヘプタン、1-ヘプテン、2-ブテン-1-オール [VI]、トランス-3-ヘプテン [VII]、2-エチル-1-ヘキセン [K]、3-ヘプタノン [X] である。生成量は [VII] と [K] が多い。前 2 者と同様にして生じた RO· より酸素が脱離すると [K] が、OCH₂ が脱離すると [VII] や n-ヘプタン、1-ヘプテンなどが、メチル基が脱離すると [X] が生

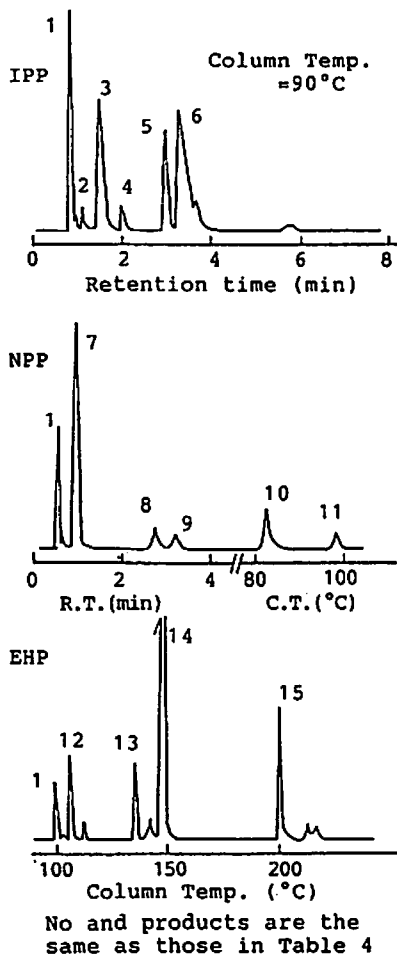


Fig. 7 Gas chromatograms of decomposition products of peroxydicarbonates

成する。また、 $RO\cdot$ より $\cdot CH_2CH_2CH_2CH_3$ が脱離して水素を引き抜くと[Ⅶ]が生成する。

IPPやNPPなどRが低級なものについては $RO\cdot$ からの生成物であるアルコール、ケトン、アルデヒドなどの生成量が多いのに対して、炭素数の多いEHPでは、さらに酸素が脱離して生成する炭化水素が主となる。

Strainら¹²⁾によれば、IPPの分解生成物中には上記の他にアルデヒドやエタンを認めているが、本実験における希しゃくしない状態での分解機構も下記に示したように、彼らが提案した機構と類似している。

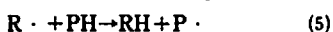
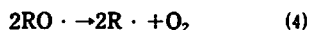
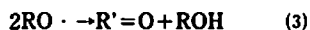
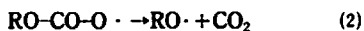
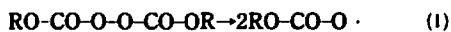


Table 4 Decomposition products of the peroxydicarbonates

Peak No. in Fig. 7	Products
1	CO_2
2	C_4H_8 (trans-2-butene)
3	C_2H_4O (ethylene oxide)
4	$C_4H_{10}O$ (methyl isopropyl ether)
5	CH_3COCH_3
6	C_3H_7OH (2-propanol)
7	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
8	CH_3CH_2CHO
9	$HCOOCH_2CH_2CH_3$
10	$CH_3CH_2CH_2OH$
11	$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$
12	$CH_3(CH_2)_4CH_3$, $CH_2=CH(CH_2)_4CH_3$
13	$CH_3CH=CHCH_2OH$
14	C_7H_{14} (trans-3-heptene)
15	C_8H_{16} (2-methyl-1-hexene)



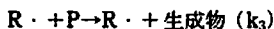
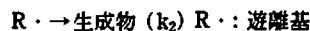
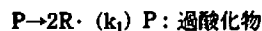
まず(1)式のように酸素-酸素1重結合が開裂し、続いて CO_2 が脱離し(2)、(3)式のようにケトン、アルデヒドやアルコールを生成するか、(4)式に続く水素の引き抜き反応(5)、遊離基の再結合(6)により炭化水素が生成する。炭素数の多い基を持つEHPではさらに炭素数の小さな遊離基が生成して様々な反応を引き起こす。

Swainら¹³⁾は、誘発分解を含む過酸化物の分解速度式が(7)式となることを示し、

$$-dp/dt = k_1 P + k_2 P^2 \quad (7)$$

P: 過酸化物濃度, k_1 , k_2 : 速度定数

さらに、NozakiとBartlett¹⁴⁾は先に述べたような機構¹⁵⁾により、速度式は1次と1.5次の項の和となることを示しているが、次の様な機構を考えると2次式となる。



即ち、

$$d[R] / dt = k_1 [P] - k_2 [R] = 0 \text{ より}$$

$$[R] = k_1 / k_2$$

$$-d[P] / dt = k_1 [P] + k_3 [P] [R]$$

$$= k_1 [P] + k_1 k_3 / k_2 [P]^2$$

となり、本実験のような希しゃくしない状態では過酸化物濃度が高いために、誘発分解が起こりやすく第2項が重要となる。

4. 結論

3種の過酸化ジカーボネート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 EHP が IPP や NPP よりもやや高く、分解の激しさは IPP が最も激しく、NPP, EHP の順となった。
- 2) 分解速度式は溶液中の1次反応とは異なり、次のようになった。即ち、IPP では測定温度により異なり、高温側では自触媒型反応式に、低温側では2次式に適合し、NPP と EHP はいずれも2次式に適合した。
- 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 IPP, NPP よりも EHP の方が高く、また、それらは溶液状態での測定値より低い。
- 4) 分解生成物の分析からは、IPP, NPP はケトン、アルデヒド、アルコールの生成量が多いのに対し、EHP では炭化水素の生成量が多い。
- 5) C_5H_7 基を持つ分解温度と分解機構は類似しているが、分解の激しさは枝分かれした IPP の方が激しく、また、アルキル基の大きな EHP は分解温度も高く、半減期も長い。

文 献

- 1) D. C. Noller, S. J. Mazurowski, G. F. Linden, F. J. G. De Leeuw, O. L. Mageli, *Ind. Eng. Chem.*, **56** (12), 18 (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) W. A. Strong, *Ind. Eng. Chem.*, **56** 33(1964)
- 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 資料, "有機過酸化物"
- 7) 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)
- 8) *ibid.*, **52**, 356(1991)
- 9) 原 泰毅, 上田 望, 中村英嗣, 清水 守, 陣内孝教 *ibid.*, **52**, 377 (1991)
- 10) 中塩幸泰, 塩化ビニールとポリマー, **11**, 27(1971)
- 11) E. Stenhagen, S. Abrahamson, F. W. McLafferty. "Atlas of Mass Spectral Data", John Wiley and Sons(1969)
- 12) F. Strain, W. E. Bissinger, W. R. Dial, H. Rudoff, B. J. DeWitt, H. C. Stevens, J. H. Langston, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1254 (1950)
- 13) C. G. Swain, W. H. Stockmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5426 (1950)
- 14) K. Nozaki, P. D. Bartlett, *ibid.*, **68**, 1686 (1946)
- 15) 原 泰毅, 納富由美子, 中村英嗣, 清水 守, 陣内孝教, *工業火薬*, **63**, 286 (1992)

The thermal decomposition of organic peroxides (V)

The thermal decomposition of peroxydicarbonates

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

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

The rate equation for isothermal decomposition in neat are 2-order except for the autocatalytic reaction of diisopropyl peroxydicarbonate at high temperatura range (above 44 °C).

The half-lifetime for the pure peroxides (in neat) are shorter than those in literature for decomposition in the solution.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyusyu Institute of Technology, Sensui-cho, Tobata, Kitakyusyu 804 Japan

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