

過酸化ベンゾイルの熱分解機構の検討

日大生産工 吉野 悟、坂本 恵一

日大生産工(学部) ○佐藤 駿

1. 緒言

有機過酸化物は、分子内に不安定なペルオキシ基をもち、ラジカル重合開始剤や合成ゴムの架橋剤などに使用されている。しかし、分解による火災・爆発の危険性が高く、製造、輸送、貯蔵時に死亡を含む火災・爆発事故が発生している¹⁾。

有機過酸化物の一種である過酸化ベンゾイル(BPO)は、乾燥状態で熱、衝撃、静電気などにより容易に爆発しやすく、製造、輸送、貯蔵時に死亡を含む火災・爆発事故が発生している。そのため、高純度BPOの製造が禁止され、水含有BPOが製造・販売されている。それでもなお、製造中に衝撃や静電気による火災・爆発事故が発生している²⁾。事故防止のためには、分解反応機構と反応速度の関係を解明し、爆発までに要する時間と温度を予測する必要があるが、これに関する詳細な報告は見あたらない。

本研究では、分解反応機構と反応速度の関係を検討するために、BPOの熱分解機構の検討を目的とし、BPO含有水の影響とBPO熱分解反応中の化学構造の変化についての検討を行なった。

2. 実験方法

BPO(純度：75%, remainder water)はSigma Aldrich製、安息香酸は和光純薬工業製を用いた。

加熱脱水方法の検討は、熱分析用SUS製容器とガラス製容器にそれぞれBPOを秤量し、開放系において60分間、任意の温度で保持した。

熱的挙動の測定では、脱水率におけるBPOの熱的挙動を示差走差熱量計(DSC)により測定した。測定にはPerkin Elmer製のDSC4000を用い、試料量約1mgを熱分析用SUS製密閉容器に秤量し、測定条件を昇温速度10℃/min、測定温度範囲30-300℃とした。

分解機構の検討では、DSC測定中に任意の温度(78℃、115℃、120℃、127℃、240℃)で急冷し、それぞれの構造を赤外分光計(IR)により確認した。IR測定にはPerkin Elmer製Spectrum 65 FT-IR spectrometerを用い、ATR法により測定した。また、IRと併せて融点測定を行なった。

3. 結果および考察

3. 1 水含有BPOの加熱脱水方法の検討

熱分析用SUS製容器とガラス製容器に秤量した水含有BPOを加熱脱水した結果を表1に示す。

表1 加熱脱水による理論BPO含有率の変化

	温度/℃	理論BPO含有率/%
熱分析用SUS製容器	90.0	81.8
	100.0	82.5
	110.0	82.5
ガラス製容器	90.0	90.0
	100.0	97.8
	110.0	96.3

BPO(含有水：25%, 純度75%)を脱水したとき、理論上含有されるBPOの割合を理論BPO含有率とした。このとき、90℃において理論BPO含有率は熱分析用SUS製容器よりガラス製容器の方が高くなった。これは、試料の堆積状態と表面積の大きさにより各容器における脱水率に差が出たと考えられる。加熱温度を100℃、110℃としたとき、理論BPO含有率はガラス製容器の100℃が最も高くなった。

3. 2 熱的挙動に対する含有水の影響

脱水前後のBPOの熱的挙動をDSCにより測定し、その結果を図1に示す。BPOの純度が高いほど発熱量は大きくなり、熱不安定性も増すことが既に報告³⁾されており、本研究でも同様の結果となった。

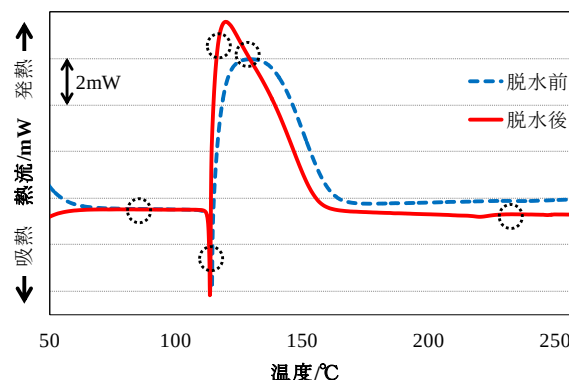


図1 BPO脱水前後の熱的挙動の比較

Thermal decomposition mechanism of dibenzoyl peroxides

Satoru YOSHINO, Shun SATO and Keichi SAKAMOTO

脱水前後の熱的挙動を比較すると、発熱量は脱水前より脱水後のBPOの方が大きく、ピークが鋭くなった。これは、水による阻害作用が小さくなったためと考えられる。

次に、理論BPO含有率ごとに発熱量と吸熱開始温度をプロットし、それぞれに対する含有水の影響を検討した(図2)。

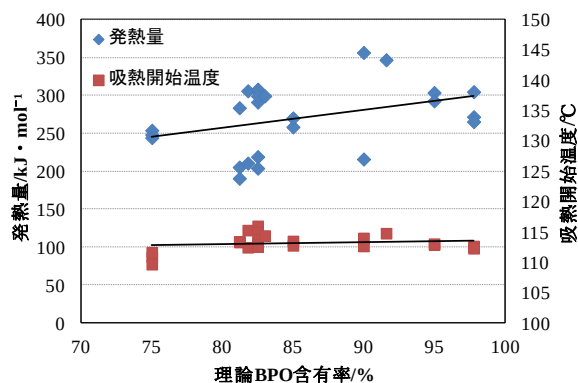


図2 発熱量と吸熱開始温度に対する含有水の影響

理論BPO含有率が高くなるにつれて発熱量は大きくなったが、吸熱開始温度はほぼ一定となった。このことより、吸熱開始温度の含有水の影響は小さいことがわかった。

3. 3 熱分解機構の検討

図1の○は測定中のDSCを急冷した温度を示し、各温度におけるBPO残留物の各構造をIRにより確認した(図3)。

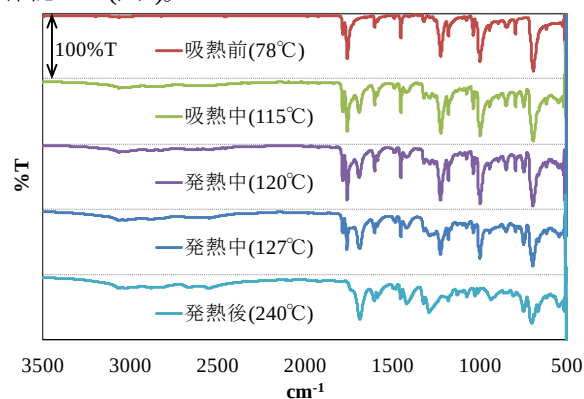


図3 BPOの各温度におけるIRスペクトルの変化
(理論BPO含有率：85.8%)

吸熱前から発熱後にかけて、 1760cm^{-1} のカルボニル基由来の吸収が小さくなったことから、構造の変化が確認された。また、IRと併せて融点測定を行い、BPOは $106\sim 109^\circ\text{C}$ で液相の形成が確認された。これらの結果より、BPOの熱分解は吸熱反応時から始まることが明らかとなった。

BPOが分解されるとベンゼンと二酸化炭素が生成される³⁾と報告されており、BPO発熱後の残留物とベンゼンと安息香酸のIRスペクトルを比

較した結果、BPO発熱後の残留物とベンゼンは一致しなかった。一方で、BPO発熱後の残留物と安息香酸のIRスペクトルの形状がほぼ一致した(図4)。

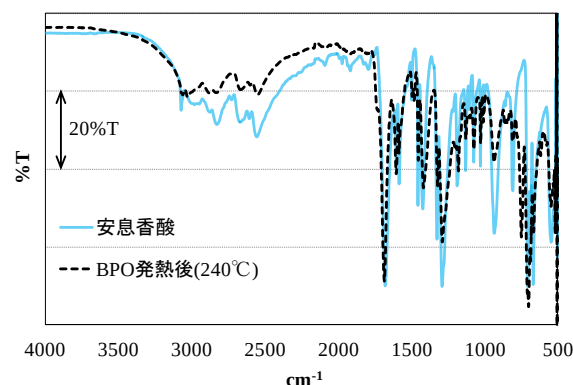


図4 BPO発熱後と安息香酸のIRスペクトルの比較
(理論BPO含有率：90.0%)

以上の結果より、BPO発熱後の残留物中に安息香酸を含む混合物が生成されることがわかった。

4. 結言

本研究ではBPOの熱分解機構の検討を目的とし、BPO含有水の影響とBPO熱分解反応中の化学構造の変化についての検討を行なった。

加熱脱水方法の検討では、脱水率はガラス製容器の方が高くなることがわかった。

熱的挙動に対する含有水の影響では、水による阻害作用が小さくなったことにより、発熱量は脱水前より脱水後のBPOの方が大きくなった。また、吸熱開始温度の含有水の影響は小さいことがわかった。

熱分解反応機構では、BPOの熱分解は吸熱反応時から開始され、BPO発熱後の残留物中に安息香酸を含む混合物が生成されることがわかった。

「参考文献」

- 1) 日本有機過酸化工業会; 有機過酸化物の火災事故の調査と対策, Safety & Tomorrow, No.91, 2003, p55-62
- 2) 新井充, 小林三夫, 田村昌三; 過酸化ベンゾイル製造工場の爆発・火災, 失敗知識データベース-失敗百選, 1990
- 3) K.T.Lu, T.C.Chen, K.H.Hu; Investigation of the decomposition reaction and dust explosion characteristics of crystalline benzoyl peroxides, Journal of Hazardous Materials, 161, 2009, p246-256