

# 一般的性質

## 構造的特徴

有機過酸化物は、一般的に過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) の誘導体とみなされます。すなわち H-O-O-H の水素原子を有機原子団で置換した化合物であり、その化学的特徴は -O-O- 結合に起因しています。有機過酸化物を化学構造で分類すると右記の 7 種類に分類されます

タイプ	構造
ハイドロパーオキサイド	R-O-O-H
ジアルキルパーオキサイド	R-O-O-R
パーオキシエステル	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$
ジアシルパーオキサイド	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$
パーオキシジカーボネート	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$
パーオキシケタール	$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R} \\   \\ \text{R}'' \end{array}$
ケトンパーオキサイド	$\begin{array}{c} \text{R}' \\   \\ \text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{R}'' \end{array}$

## 熱分解特性

有機過酸化物は、結合エネルギーが比較的小さい -O-O- 結合を有していますので、比較的低い温度で熱的に分解して、ラジカルを発生することができます。

## 熱分解速度および半減期

一般に、希釈状態での有機過酸化物の熱分解は一次反応と近似できますので、式①の関係が成り立ちます。

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_d t \quad \text{①}$$

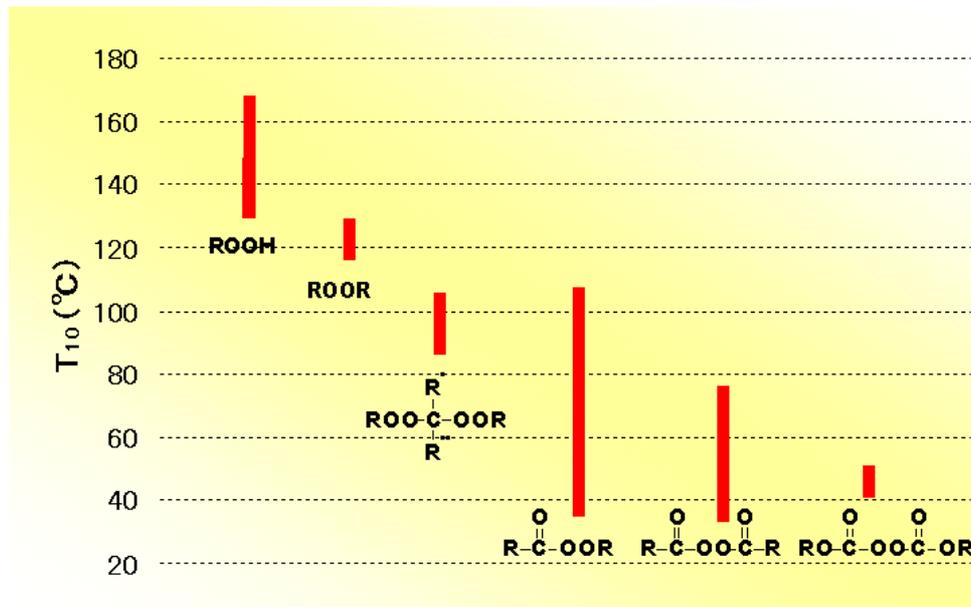
C<sub>0</sub> : 有機過酸化物の初期濃度  
C<sub>t</sub> : t 時間熱分解後の有機過酸化物濃度  
K<sub>d</sub> : 熱分解速度定数

有機過酸化物の濃度が初期値の半分に減少するまでの時間を半減期といいます。すなわち、式①において、C<sub>t</sub> が C<sub>0</sub>/2 になる時間 t が半減期 (t<sub>1/2</sub>) に相当します。従って、半減期と K<sub>d</sub> は式②の関係となります。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}$$

ここで、半減期が 10 時間となる温度のことを 10 時間半減期温度 (T10) といいます。T10 は有機過酸化物の分解温度の指標となります。下図に有機過酸化物のタイプと T10 の関係を示しました。有機過酸化物のタイプにより分解温度は大きく変化します。また、同じタイプでも置換基により分解温度が変化してきます。

お問い合わせは、[peroxide@nof.co.jp](mailto:peroxide@nof.co.jp) までお願いします。



### 分解速度の温度依存性

それぞれの有機過酸化物について、頻度因子 ( $A$ ) と活性化エネルギー ( $\Delta E$ ) が求められています。一般に、速度定数の温度依存性は式③のアレニウスの式により表せますので、この式により任意の温度 ( $T$ ) での  $k_d$  を計算できます。

$$k_d = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

$A$  : 頻度因子  
 $\Delta E$  : 活性化エネルギー  
 $R$  : 気体定数 (8.314 J/mol·K)  
 $T$  : 絶対温度 (K)

### 有機過酸化物の残存率

所定温度での  $k_d$  がわかることにより、所定温度で  $t$  時間反応後の有機過酸化物の残存率を式④に従って計算することができます。

$$\text{残存率(\%)} = \exp(-k_d t) \times 100$$

#### 例) パーブチルZの 120°C、5 時間後の残存率

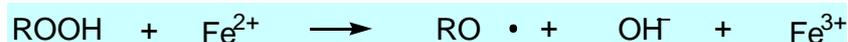
パーブチルZの  $A = 2.47 \times 10^{18}$  (hr<sup>-1</sup>)、 $\Delta E = 141.3 \times 1000$  (J/mol) を用いて、まず 120°C での  $k_d$  を求めます (式③参照)。続いてその値を用いて残存率を計算します。(式④参照)

$$k_d = 2.47 \times 10^{18} \exp\left(\frac{-141.3 \times 1000}{8.314 \times 393}\right) = 0.409 \text{ hr}^{-1}$$

$$\text{残存率(\%)} = \exp(-0.409 \times 5) \times 100 = 12.9\%$$

### レドックス反応特性

ヒドロパーオキシドやケトンパーオキシド等は、金属塩のような還元剤とのレドックス反応により、低い温度でも効率よくラジカルを発生できます。このようなレドックス反応は、乳化重合や硬化反応の開始系として利用されています。



お問い合わせは、[peroxide@nof.co.jp](mailto:peroxide@nof.co.jp) までお願いします。