

*Materiały Wysokoenergetyczne / High Energy Materials*, 2017, 9, 93 – 104; DOI: 10.22211/matwys/0155  
ISSN 2083-0165

Copyright 2017 © Institute of Industrial Organic Chemistry, Poland

## Przegląd / Review

# Niebezpieczne właściwości nadtlenu organicznych na przykładzie nadtlenu di-*tert*-butylu oraz nadbenzoesu *tert*-butylu

## *Hazardous properties of organic peroxides by the example of di-tert-butyl peroxide and tert-butyl peroxybenzoate*

Przemysław Grojs,<sup>\*)</sup> Paulina Flasińska<sup>\*\*)</sup>

Institut Przemysłu Organicznego, ul. Annapol 6, 03-236 Warszawa, PL

E-mails: <sup>\*)</sup> grojs@ipo.waw.pl, <sup>\*\*)</sup> flasinska@ipo.waw.pl

**Streszczenie:** Ze względu na duże zapotrzebowanie na nadtlenu organiczne oraz wzrastającą świadomość bezpieczeństwa ważne jest poznanie ich właściwości niebezpiecznych. Wiedza ta przyczynia się do poprawy bezpieczeństwa w ich obrocie, magazynowaniu i użytkowaniu. W pracy zostały zaprezentowane właściwości fizyczne i chemiczne nadtlenu di-*tert*-butylu oraz nadbenzoesu *tert*-butylu. Przedstawione informacje pozwalają na określenie zagrożenia oraz klasyfikację wybranych nadtlenu.

**Abstract:** Due to the high demand for organic peroxides and increasing safety awareness, it is important to know their hazard properties. This knowledge contributes to improving safety in their handling, storage and use. In this article the physical and chemical properties of di-*tert*-butyl peroxide and *tert*-butyl peroxybenzoate are presented. This information helps in the characterisation of the hazards and the classification of the selected peroxides.

**Słowa kluczowe:** nadtlenu organiczne, bezpieczeństwo chemiczne

**Keywords:** organic peroxides, chemical safety

## 1. Wprowadzenie

Ciągły postęp technologiczny, konflikty zbrojne oraz wzrost populacji ludności przyczyniły się do zmniejszenia dostępności surowców na rynkach światowych. Odkrycie nowych materiałów polimerowych zrewolucjonizowało przemysł. Wzrastające zainteresowanie oraz zapotrzebowanie na różnego rodzaju produkty wpłynęło na szukanie odpowiednich warunków optymalizacji procesu technologicznego w produkcji wyrobów polimerowych. Poszukiwanymi substancjami, które inicjują, przyspieszają, a zarazem umożliwiają kontrolowanie zachodzącej reakcji polimeryzacji okazały się być nadtlenu organiczne. Możliwości jakie dają nadtlenu organiczne spowodowały wzrost zainteresowania, a także zapotrzebowania na te substancje chemiczne. Nadtlenu organiczne są jednymi z najczęściej stosowanych związków chemicznych w różnych gałęziach przemysłu, których wykorzystanie w przeciągu kilkunastu lat znacznie wzrosło. Zdarzenia spowodowane przez nieodpowiednie obchodzenie się z tymi związkami udowodniły jak niebezpieczne mogą być nadtlenu organiczne. Wzrastająca świadomość bezpieczeństwa oraz chęć uniknięcia wypadków skłaniają do lepszego poznania właściwości tych substancji.

## 2. Nadtlenki organiczne

### 2.1. Informacje ogólne

Nadtlenki organiczne (OP, ang. *Organic Peroxide*) należą do grupy związków organicznych o ogólnym wzorze  $R_1-O-O-R_2$ , w którym  $R_1$  i  $R_2$  symbolizują organiczne grupy podstawienia. Uważa się, że ta grupa związków należy do pochodnych nadtlenku wodoru [1]. W zależności od grupy podstawienia wyróżnia się:

- nadtlenki alkilowe,
- nadtlenki acylowe, które mogą być uznane za pochodne kwasów karboksylowych  $RC(=O)OH$ , można podzielić m.in. na [2]:
- nadkwasy  $RC(=O)O-OH$ ,
- peroksyestry  $R_1C(=O)O-OR_2$ ,
- nadtlenki diacylu  $R_1C(=O)O-OC(=O)R_2$ ,

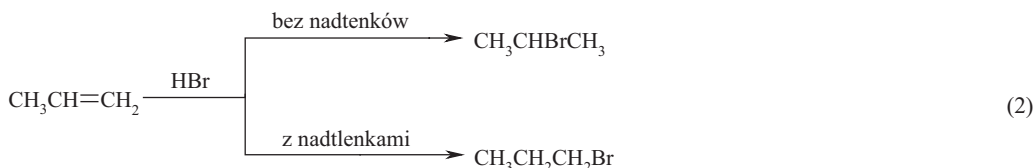
Nadtlenki mają grupę  $-O-O-$  zwaną grupą nadtlenkową, która charakteryzuje się słabym wiązaniem pomiędzy atomami tlenu. Słabe wiązanie, które może łatwo ulec rozerwaniu, wpływa na ich reaktywność. Za źródło nietrwałości wiązania  $O-O$  uważa się istnienie obok siebie czterech wolnych par elektronów, pomiędzy którymi występują siły odpychania. Energia zerwania wiązania w większości nadtlenków organicznych mieści się w zakresie od  $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  do  $209 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i zależy od przyłączonych podstawników  $R_1$  i  $R_2$  [1]. Związki te wykazują znaczną niestabilność na wstrząsy, tarcie, ogrzewanie, a także są skłonne do rozkładu wybuchowego i szybkiego spalania [3, 4].

W zależności od rodzaju podstawników rozkład nadtlenków organicznych może rozpocząć się już we względnie niskich temperaturach. Przechowywanie nadtlenków organicznych w zbyt wysokich temperaturach może prowadzić do zmian strukturalnych, czego konsekwencją jest ich dekompozycja. Nadtlenki organiczne podobnie jak wodoronadtlenki rozpadając się tworzą wolne rodniki, przy czym nadtlenki organiczne są trwalsze od wodoronadtlenków [5]. Po rozpadzie tych związków mogą zachodzić reakcje wtórne [2]. Główną przyczyną rozkładu OP jest kontakt z substancjami niezgodnymi lub źródłem zapłonu. Substancje niezgodne chemicznie są to substancje, które znacznie obniżają jego stabilność i mogą spowodować rozkład nadtlenku organicznego, np. kwasy, zasady, substancje redukujące, metale.

Obecność substancji o silnych właściwościach redukujących w mieszaninie z nadtlenkami powoduje przekształcenie ich w alkohole – reakcja (1) [5].



Obecność nadtlenków wpływa na przebieg różnych reakcji chemicznych oraz powstające w nich produkty, np. addycja bromowodoru do alkenów nie zachodzi zgodnie z regułą Markownikowa – reakcja (2). Zjawisko to nosi nazwę efektu nadtlenkowego lub przyłączenia Kharascha [6].



OP znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym. Większość z nich może być wykorzystywana jako utwardzacz lub inicjator polimeryzacji wolnorodnikowej, w przemyśle petrochemicznym oraz w przemyśle tworzyw sztucznych [1, 7, 8]. W procesie polimeryzacji wybiera się nadtlenki, których rozpad daje się kontrolować [9]. Niektóre nadtlenki mogą być wykorzystywane jako materiały wybuchowe – heksametylotriperoksydiamina (HMTD), a niektóre np. artemizyna występują w przyrodzie [2]. Nadtlenki organiczne ze względu na swoją niestabilność nie są stosowane jako materiały wybuchowe w przemyśle.

Łatwość otrzymywania tych związków powoduje, że zdarzają się przypadki użycia nadtlenczków organicznych do celów terrorystycznych.

## 2.2. Nadtlenczki organiczne a przepisy prawa

Nadtlenki organiczne, zgodnie z przepisami ADR stanowią klasę 5.2. Ze względu na stopień stwarzanego zagrożenia klasyfikowane są do siedmiu typów od A do G [10]. Klasyfikacja nadtlenczków do odpowiednich typów odbywa się na podstawie uzyskanych wyników badań zalecanych dla nadtlenczków. Badania detonacji, deflagracji oraz ogrzewania pod zamknięciem, na których opiera się podział nadtlenczków, zostały opisane w „*Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Manual of Tests and Criteria*” [11].

Wzrost temperatury nadtlenczków organicznych powoduje zwiększenie szybkości ich rozkładu i zależy od rodzaju nadtlenczkowi. Rozkład nadtlenczków może powodować emisję palnych lub szkodliwych gazów albo oparów. Część nadtlenczków organicznych, znajdujących się pod zamknięciem może charakteryzować się rozkładem wybuchowym. Wiele nadtlenczków cechuje się gwałtownym spalaniem. W celu ograniczenia niebezpiecznych właściwości nadtlenczki organiczne sensybilizuje się za pomocą wody, substancji organicznych lub nieorganicznych stałych.

Przewożenie nadtlenczków organicznych wymaga ustalenia temperatury kontrolowanej, która „*jest najwyższą temperaturą, w której nadtlenczek może być bezpiecznie przewożony*” [10]. Temperaturę kontrolowaną ustala się na podstawie najniższej temperatury samoprzyspieszającego się rozkładu (TSR, SADT). SADT jest definiowane jako najniższa temperatura otoczenia, przy której samoreaktywna substancja o określonej stabilności ulega reakcji egzotermicznej w określonym komercyjnym opakowaniu do 7 dni. Rzeczywista temperatura przechowywania nadtlenczkowi lub temperatura, w której nadtlenczek jest transportowany, powinna być niższa od wartości SADT i tak dobrana, aby ryzyko wystąpienia zdarzenia niebezpiecznego było jak najmniejsze. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 1 marca 1995 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy produkcji, stosowaniu, magazynowaniu i transporcie wewnątrzzakładowym nadtlenczków organicznych, do nadtlenczków organicznych zastosowanie mają dwa parametry: temperatura robocza (najwyższa temperatura, przy której nadtlenczek może być bezpiecznie magazynowany i transportowany) oraz temperatura alarmowa (temperatura, przy której powinna być konieczność rozpoczęcia postępowania ratowniczego) [12].

Ważnymi parametrami określanymi w celu zwiększenia bezpieczeństwa są także:

- TMR (ang. *Time to Maximum Rate*) – czas, po którym substancja osiąga maksymalną szybkość reakcji rozkładu w danej temperaturze,
- T<sub>NR</sub> (ang. *Temperature of No Return*) – temperatura, w jakiej szybkość generowania ciepła reakcji lub rozkładu jest równa maksymalnej szybkości chłodzenia,
- SADT (ang. *Self-Accelerating Decomposition Temperature*).

Przedstawione parametry mogą być wykorzystane do oceny stopnia zagrożenia w celu niedopuszczenia do wystąpienia wypadku [13].

## 2.3. Nadtlenczek di-*tert*-butylu

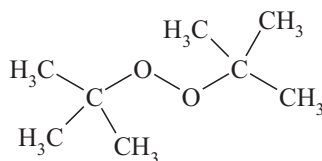
### 2.3.1. Ogólne informacje

Nadtlenek di-*tert*-butylu (CAS 110-05-4, UN 3107) należy do nadtlenczków dialkili i znany jest również jako: DTBP (ang. *di-tert-butyl peroxide*) lub 2-*tert*-butyloperoksy-2-metylopropan. Związek ten zaliczany jest do nadtlenczków typu E, które charakteryzują się tym, że nie ulegają detonacji oraz deflagracji, a podczas ogrzewania pod zamknięciem dają małe efekty [4].

### 2.3.2. Właściwości fizykochemiczne

Cząsteczka DTBP (rys. 1) zbudowana jest z dwóch grup *tert*-butylowych połączonych ze sobą wiązaniem nadtlenczkowym. Energia wiązania O–O w nadtlenczkowi DTBP wynosi 147-160 kJ·mol<sup>-1</sup> [3, 7, 14]. Wiązanie nadtlenczkowe ulega homolitycznemu rozerwaniu w temperaturze powyżej 120 °C [1]. Inne źródła podają, że

rozkład nadtlenu rozpoczyna się w temperaturze od około 98-109 °C, a ciepło rozkładu wynosi 1,25 kJ·g<sup>-1</sup> [15].



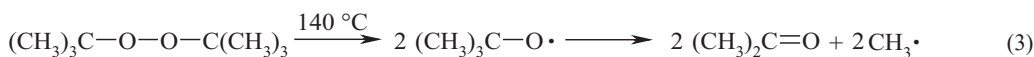
**Rys. 1.** Wzór strukturalny 2-*tert*-butyloperoksy-2-metylopropanu

Podstawowe właściwości nadtlenu di-*tert*-butylu zestawiono w tabeli 1.

**Tab. 1.** Właściwości nadtlenu di-*tert*-butylu [16, 17]

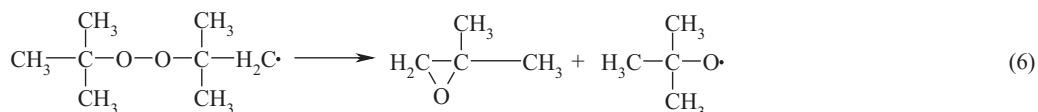
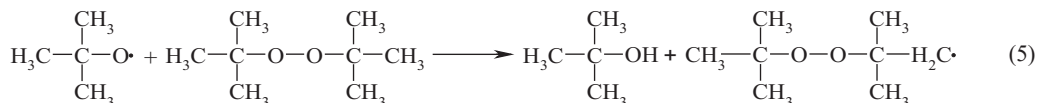
Parametr	Jednostka	Wartość
Masa cząsteczkowa	[g·mol <sup>-1</sup> ]	146,22
Postać		ciecz
Barwa		bezbarwna aż do barwy żółtej
Temperatura topnienia	[°C]	-40,0
Temperatura wrzenia (760 mm Hg)	[°C]	111
Gęstość	[g·cm <sup>-3</sup> ]	0,7940
Indeks refrakcji ( $n_D^{20}$ )		1,3890
Temperatura zapłonu (metoda zamkniętego tygła)	[°C]	1
Temperatura zapłonu (metoda otwartego tygła)	[°C]	18,3
Rozpuszczalność (20 °C) w wodzie	[g·l <sup>-1</sup> ]	0,171
Temperatura rozkładu	[°C]	190
Względna gęstość oparów (powietrze = 1,0)		5,05
Prężność par (20 °C)	[kPa]	5,3
Teoretyczna zawartość aktywnego tlenu	[%]	10,9
Materiały niezgodne		mocne środki redukujące, sproszkowane metale, silne zasady

Termiczne, homolityczne rozerwanie wiązania O–O nadtlenu di-*tert*-butylu powoduje powstanie krótkotrwałych, przejściowych form związków – wolnych rodników. Homolityczny rozpad wiązań polega na symetrycznym rozdzieleniu pary elektronów. Reakcją mogą zainicjować następujące czynniki: światło, wysoka temperatura, związki zawierające niesparowane elektrony, substancje niezgodne oraz wstrząsy [9]. Energia niezbędna do zapoczątkowania rozkładu termicznego DTBP wynosi 156-158 kJ·mol<sup>-1</sup> [7, 14]. Związek ten rozpada się na rodniki *tert*-butoksylowe. Losy rodników *tert*-butoksylowych zależą od obecności cząsteczek lub rodników innych substancji. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO· może podlegać procesowi eliminacji poprzez oderwanie grupy metylowej w wyniku zerwania wiązania C–C [18]. Rodniki *tert*-butoksylowe tworzą aceton (reakcja (3)) jeśli w mieszaninie nie znajdują się donory wodoru [5]. Rodniki metylowe mogą reagować między sobą, tworząc etan (reakcja (4)) [7].

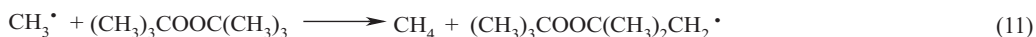
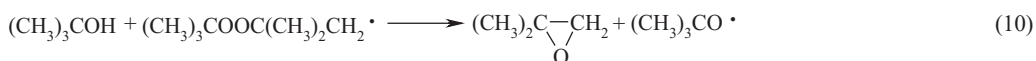
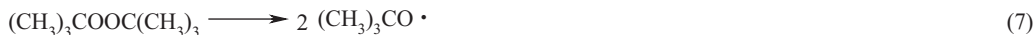


Szybkość rozkładu czystego, ciekłego nadtlenu zwiększa się kilkakrotnie przez dekompozycję pokazaną w reakcjach (5) i (6), które przedstawiają atak rodników na cząsteczkę nadtlenu di-*tert*-butylu. W reakcji (6) powstaje rodnik *tert*-butoksylowy, dzięki któremu reakcja może zachodzić aż do przereagowania wszystkich

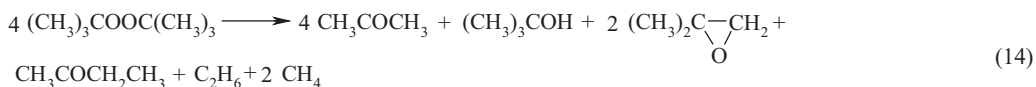
cząsteczek DTBP. Zmniejszoną szybkość rozkładu nadtenku obserwuje się w lepkich rozpuszczalnikach [19]. Cząsteczki DTBP w stanie gazowym lub ciekłym o czystości większej od 99% są odporne na ataki rodników [18].



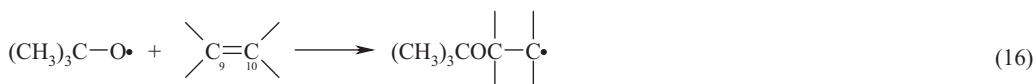
Po wykonaniu wielu analiz produktów rozkładu czystego DTBP oraz w mieszaninach z różnymi rozpuszczalnikami zaproponowano mechanizm jego termicznego rozpadu (reakcje (7)-(13)) [7, 19]. Reakcja (7) przedstawia rozerwanie wiązania O–O i rozpad cząsteczki nadtenku di-*tert*-butylu na rodniki *tert*-butoksyłowe, które mogą reagować z innymi rodnikami *tert*-butoksyłowymi oraz cząsteczkami DTBP (reakcje (7)-(10)). Powstające produkty ulegają dalszym reakcjom (reakcje (11)-(13)). Reakcja (14) ilustruje ogólną reakcję termicznego rozkładu nadtenku di-*tert*-butylu, w której powstają: aceton, *tert*-butanol, tlenek izobutyleny, butanon (keton etylowometylowy), etan, metan [20]. Cząsteczka etanu jest produktem reakcji rekombinacji dwóch rodników metylowych (reakcja (12)) i powstaje wraz z wydzielaniem ciepła, które zmieszane z tlenem (powietrzem) może przekroczyć temperaturę samozapłonu [21].



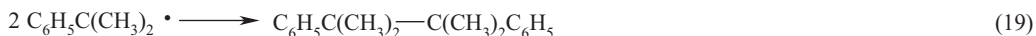
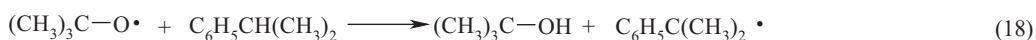
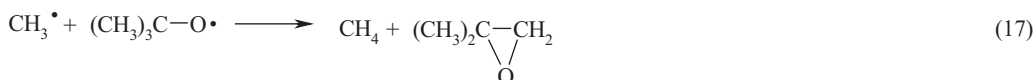
Ogólna reakcja:



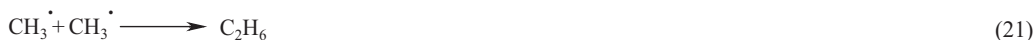
Dla rodników *tert*-butoksyłowych powstających w obecności alkenów, możliwe są trzy rodzaje reakcji [22]:



Analiza powstających produktów pozwala określić rodzaj zachodzących reakcji. Aceton, który jest produktem reakcji (8), wskazuje na reakcję rozkładu  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ . W reakcji (15) powstaje alkohol *tert*-butylowy, który sygnalizuje o oderwaniu atomu wodoru od cząsteczki RH. Natomiast eter *tert*-butylowy, produkt reakcji (16), stanowi informację o reakcji addycji. Dane uzyskane podczas badań wskazują, że od 95% do 100% związków powstałych z rodników *tert*-butoksylowych stanowią lotne produkty (alkohol, aceton, eter). Addycja rodników w przypadku sprzężonych dienów zachodzi łatwo, w odróżnieniu od addycji rodników do dienów izolowanych, która zachodzi w niewielkim stopniu [22]. W obecności alkenów lub węglowodorów aromatycznych z bocznym łańcuchem reakcje rodników są hamowane (reakcja (17)). W wyniku oderwania atomu wodoru od węglowodorów zachodzi dimeryzacja (reakcje (18) i (19)) [5].



Reakcje (7), (8), (20)-(23) przedstawiają ogólny mechanizm termicznego rozkładu nadtlenu di-*tert*-butylu w mieszaninie z różnymi rozpuszczalnikami. Reakcje (8) i (20) mogą zachodzić równoległe i zależą od rodzaju rozpuszczalnika, z którym reagują.



**Tab. 2.** Wyniki badań przeprowadzonych dla DTBP [11]

Badanie (Test)	Wielkość mierzona	Wynik
<b>BAM 50/60 steel tube test</b> (Test A.1)	fragmentacja stalowej rury	16 cm – wynik negatywny
<b>Time/pressure test</b> (Test C.1)	przyrost ciśnienia od 690 kPa do 2070 kPa	100 ms – wolna deflagracja
<b>Deflagration test</b> (Test C.2)	szybkość propagacji deflagracji	0,27 mm·s <sup>-1</sup> (w temp. 50 °C) – wynik negatywny
<b>Koenen test</b> (Test E.1)	oddziaływanie na stalową rurę	<1 mm wynik negatywny
<b>Dutch pressure vessel test</b> (Test E.2)	oddziaływanie na aluminiowy krążek pod częściowym zamknięciem	3,5 mm – średnia
<b>BAM Trauzl test</b> (Test F.3)	objętość wydęcia w bloku ołowianym	28 cm <sup>3</sup> /10 g – duża
<b>High pressure autoclave</b> (Test F.5)	energia	140 J·g <sup>-1</sup>

Ostateczny przebieg reakcji rodników  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$  zależy od rodzaju zderzanych cząsteczek lub rodników. Głównymi produktami reakcji rozpadu DTBP w mieszaninie z rozpuszczalnikami organicznymi jest aceton

i alkohol *tert*-butylowy. Po przeprowadzeniu badań postępu reakcji rozpadu nadtlenku di-*tert*-butylu w kilku różnych rozpuszczalnikach zanotowano również, że szybkość rozpadu zależy od rodzaju rozpuszczalnika [19]. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych według [11] dla nadtlenku di-*tert*-butylu. Na podstawie uzyskanych wyników można wywnioskować, że DTBP nie wykazuje lub wykazuje małą zdolność do propagacji detonacji oraz deflagracji, a także jest mało wrażliwy na intensywne ogrzewanie. Natomiast ma wysoką energię rozkładu, co przekłada się na dużą moc wybuchu, która może być określona m.in. przez efekt oddziaływania wybuchu na przeszkodę.

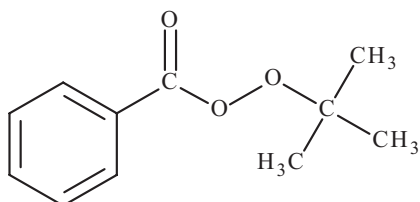
## 2.4. Nadbenzoesan *tert*-butylu

### 2.4.1. Informacje ogólne

Nadbenzoesan *tert*-butylu (CAS 614-45-9, UN 3103) należy do grupy peroksyestrów. Znany jest również jako peroksybenzoesan *tert*-butylu oraz TBPB (ang. *tert-Butyl peroxybenzoate*). Przez NFPA (ang. *National Fire Protection Association*) został poddany klasyfikacji zagrożeń jako substancja reaktywna [8]. Klasyfikowany jest do nadtlenków typu C, które charakteryzują się właściwościami wybuchowymi, natomiast gdy znajdują się w opakowaniu nie ulegają detonacji ani deflagracji [4].

### 2.4.2. Właściwości fizykochemiczne

Peroksybenzoesan *tert*-butylu zbudowany jest z grupy peroksybenzoesowej (nadbenzoesowej) oraz grupy *tert*-butylowej, które połączone są ze sobą wiązaniem nadtlenkowym O–O (rys. 2). Podstawowe właściwości nadbenzoesanu *tert*-butylu zestawiono w tabeli 3.

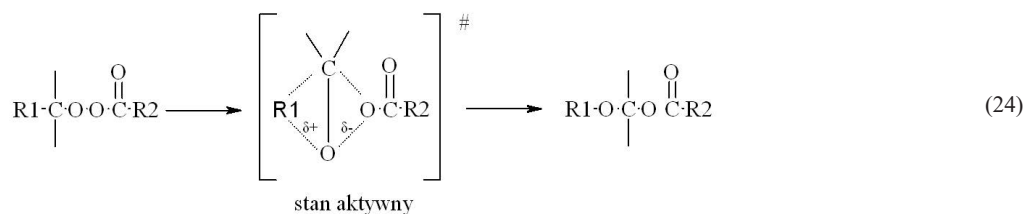


Rys. 2. Wzór strukturalny nadbenzoesanu *tert*-butylu

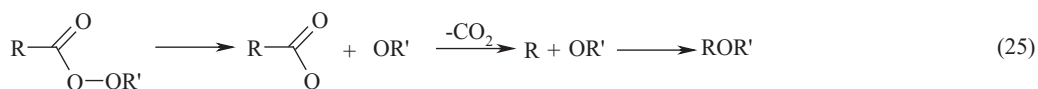
Tab. 3. Właściwości nadbenzoesanu *tert*-butylu [23, 24]

Parametr	Jednostka	Wartość
Masa cząsteczkowa	[g·mol <sup>-1</sup> ]	194,23
Postać		ciecz
Barwa		jasno żółta
Temperatura topnienia	[°C]	9-11
Temperatura wrzenia	[°C]	75-76
Gęstość	[g·cm <sup>-3</sup> ]	1,021
Temperatura zapłonu (metoda zamkniętego tygła)	[°C]	93,4
Rozpuszczalność w wodzie (20 °C)	[g·l <sup>-1</sup> ]	1,18
Temperatura rozkładu (SADT)	[°C]	60
Względna gęstość oparów (powietrze = 1,0)		6,71
Prężność par (50 °C)	[kPa]	0,448
Teoretyczna zawartość aktywnego tlenu	[%]	8,1
Materiały niezgodne		silne kwasy, zasady, reduktory, utleniacze, aminy, mosiądz, miedź

Cząsteczki peroksyestrów mogą ulegać przegrupowaniu, które jest uważane za proces wewnątrzcząsteczkowy. Przegrupowanie nadlenków organicznych powoduje zmianę w strukturze początkowej molekuly i utworzenie związku izomerycznego bez grupy nadlenkowej (równanie (24)) [25]. Nadlenki przechodzące przegrupowanie nie powodują polimeryzacji nienasyconych związków, nie mają wpływu na inhibitory i inicjatory reakcji rodnikowych, ale są bardzo wrażliwe na działanie kwasów protonowych i Lewisa [25]. Peroksyestry mogą zmieniać się zarówno w ośrodkach o wysokiej stałej dielektrycznej, jak również w niepolarnych rozpuszczalnikach. Produkty reakcji nie mają prawie żadnego wpływu na szybkość przekształcenia.

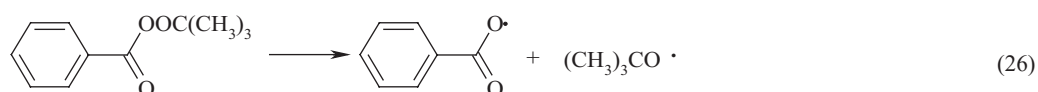


Stan aktywny (równanie (24)) jest wysoce zorganizowanym polarnym kompleksem. Wykazano, że podczas przegrupowania nie występuje transestryfikacja, ponieważ anion peroksyestru nie jest wymieniany na anion soli. Wykazano także, że tlen z grupy karbonylowej jest zatrzymywany na miejscu w izomerycznym produkcie przegrupowania. Peroksyestry zawierające grupę arylową R1 przekształcają się podczas ogrzewania w polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach, niezależnie od siły kwasu, którego anion wchodzi w skład peroksyestru. Grupa arylowa R2 ma wysoką zdolność migracji, zachowując się jako wewnętrzny nukleofil (aktywowany kompleks, reakcja (24)). Grupa alkilowa R1 uczestniczy w przegrupowaniu tylko w silnych warunkach, gdzie medium składa się z nadkwasu lub kiedy anion wchodzący do peroksyestru jest silnym akceptorem elektronów. Energia aktywacji dla TBPB wynosi 106-146,6 kJ·mol<sup>-1</sup> [8, 13, 23]. Początkowa temperatura rozkładu wynosi 86-100 °C [1, 8, 26]. Ciepło rozkładu równe jest 1,474 kJ·g<sup>-1</sup> [1], a według innych źródeł 1,1-1,3 kJ·g<sup>-1</sup> [13, 26]. Według źródeł literaturowych temperatura samoprzyspieszającego się rozkładu (SADT) dla TBPB różni się od danych z karty charakterystyki i wynosi około 65,8 °C [13, 26]. TMR znajduje się w zakresie 583 h do 833 h, gdy temperatura wynosi 20 °C. Podczas gdy temp. wynosi 100 °C TMR zmniejsza się do 4-5 min. Kolejnym parametrem oznaczonym dla peroksybenzoesanu *tert*-butylu było T<sub>NR</sub>, która wynosi około 40-50 °C [13]. Cząsteczka peroksyestru może ulec rozkładowi, w wyniku wywołanego wstrząsu, ogrzewania lub ekspozycji na promieniowanie słoneczne, z wytworzeniem dwóch wolnych rodników.

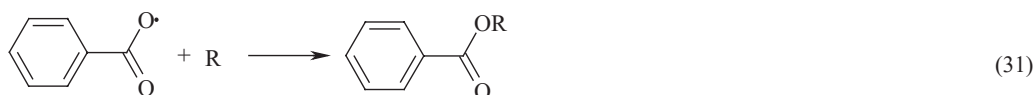
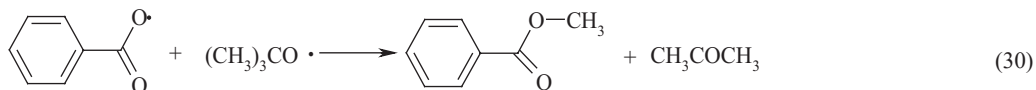
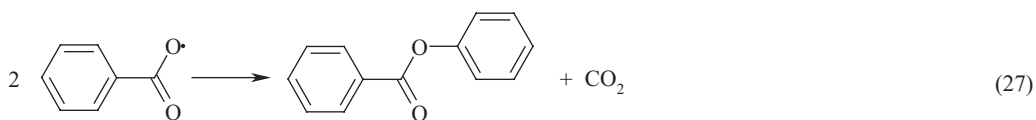


Wśród utworzonych wolnych rodników mogą zachodzić reakcje wtórne, przedstawione w reakcji (25), w których produktami końcowymi są: mieszanina eterów, estrów i węglowodorów [2].

Czysty TBPB ulega rozkładowi na rodniki *tert*-butoksylowe oraz nadbenzoesylowe (reakcja (26)), które ulegają reakcjom wtórnym (reakcje (27)-(31)) [27]. Rodniki mogą ulegać dalszemu rozkładowi (reakcje (28), (29)) lub reakcjom addycji (reakcje (27), (30) i (31)). Produktami rozpadu są odpowiednie peroksyestry, ditlenek węgla i aceton.







Nadbenzoesan *tert*-butylu jest substancją bardzo niebezpieczną w trakcie reakcji rozkładu. Podczas przechowywania lub transportu jest bardziej niebezpieczny niż inne materiały stosowane w przemyśle chemicznym, takie jak nadtlenek ketonu etylowometylowego (MEKPO) i nadtlenek dikumylu (DCPO) [13], które znane są ze swojej reaktywności. Z tego powodu TBPB powinien być przechowywany w suchym i schłodzonym miejscu, gdzie temperatura nie przekracza 38 °C, oraz z dala od środków redukujących i niezgodnych substancji [23].

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych według [11] dla peroksybenzoesu *tert*-butylu. Otrzymane wyniki wskazują, że TBPB posiada zdolność do propagacji detonacji oraz deflagracji, a także jest bardzo wrażliwy na intensywne ogrzewanie. Duża „moc” wybuchu wynika z wysokiej energii rozpadu nadbenzoesu *tert*-butylu.

Tab. 4. Wyniki badań przeprowadzonych dla TBPB [11]

Badanie (Test)	Wielkość mierzona	Wynik
<b>BAM 50/60 steel tube test</b> (Test A.1)	fragmentacja stalowej rury	30 cm – częściowo
<b>Time/pressure test</b> (Test C.1)	przyrost ciśnienia od 690 kPa do 2070 kPa	2500 ms – powolna
<b>Deflagration test</b> (Test C.2)	szybkość propagacji deflagracji	0,65 mm·s <sup>-1</sup> (50 °C) – powolna
<b>Koenen test</b> (Test E.1)	oddziaływanie na stalową rurę	3,5 mm – silne
<b>Dutch pressure vessel test</b> (Test E.2)	oddziaływanie na aluminiowy krążek pod częściowym zamknięciem	9,0 mm – silne
<b>BAM Trauzl test</b> (Test F.3)	objętość wyduęcia w bloku ołowianym	32 cm <sup>3</sup> /10 g – duża
<b>High pressure autoclave</b> (Test F.5)	energia	110 J·g <sup>-1</sup>

## 2.5. Zastosowanie

Nadtlenek di-*tert*-butylu jest związkiem szeroko stosowanym w przemyśle chemicznym. Ze względu na zdolność tworzenia wolnych rodników w stosunkowo niskich temperaturach wykorzystuje się go jako inicjatora różnych procesów polimeryzacji, środek łączący lub utwardzacz dla nienasyconych polimerów, a także stosowany jest

w reformingu. Używa się go również w syntezach organicznych i w przemyśle farbiarskim [23]. W kalymetrii i analizie termicznej DTBP wykorzystywany jest jako wzorzec do badania kinetyki chemicznej termicznego rozkładu i pełni funkcję znormalizowanego odnośnika kalymetrycznego do badania termicznych zagrożeń. Stosowany jest również jako wzorcowy odczynnik do weryfikacji wydajności różnych kalymetrów [15]. DTBP zwiększa szybkość spalania paliwa, a tym samym szybkość uwalniania ciepła. Poprawia liczbę cetanową paliwa na podobnym poziomie co azotany(V), równocześnie redukując emisję NO<sub>x</sub> [21]. Stosowany jest jako dodatek do oleju napędowego w celu przyspieszenia zapłonu, a także do benzyny bezołowiowej [7].

Nadbenzoesan *tert*-butylu jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych środków chemicznych stosowanym w polimeryzacji styrenu, akrylanów, metakrylanów oraz etylenu. TBPB można stosować do polimeryzacji i kopolimeryzacji styrenu w zakresie temperatur 100-140 °C [28]. Jest stosowany jako katalizator, środek wulkanizacyjny, a także środek sieciujący [23].

## 2.6. Właściwości toksyczne

Nadtlenki organiczne używane są jako aktywne składniki kosmetyków, farmaceutyków i jako inicjatory polimeryzacji lub utwardzania tworzyw sztucznych. Potencjał tych metastabilnych związków generujących wolne rodniki, w połączeniu z dowodem, że wolne rodniki mogą być zaangażowane w proces rakotwórczy, wzbudził obawy dotyczące wystąpienia ryzyka rakotwórczego u ludzi. Zaniepokojenie spowodowało konieczność oceny ich pod względem genotoksyczności i rakotwórczości.

Przeprowadzono badania wybranych nadtlenków pod względem ich zdolności do wspierania biomarkerów nowotworu, m.in. długotrwałej hiperplazji naskórka, zapalenia skóry i uszkodzenia oksydacyjnego DNA w skórze myszy. Stwierdzono, że nadtlenki różnią się wpływem na te biomarkery. Udowodniono, że DTBP nie miał wpływu na te trzy badane biomarkery. Natomiast TBPB powoduje zwiększenie aktywności nowotworu we wszystkich trzech biomarkerach. Jednak nie stwierdzono mutacji u myszy, które były poddawane działaniu tego związku. Ze względu na wyniki badań przewiduje się, że TBPB ma wysoką zdolność do pobudzania nowotworu [29]. Tabela 5 przedstawia efekt oddziaływania nadtlenku di-*tert*-butylu i peroksybenzoesu *tert*-butylu na organizmy żywe i na środowisko.

Tab. 5. Właściwości toksyczne dla DTBP i TBPB [16, 24]

Skutki toksykologiczne	DTBP	TBPB
LD <sub>50</sub> doustnie	2000 mg·kg <sup>-1</sup> (szczur)	2000 mg·kg <sup>-1</sup> (szczur)
LD <sub>50</sub> skóra	Brak danych	2000 mg·kg <sup>-1</sup> (królik)
LC <sub>50</sub> wdychanie	22 mg·l <sup>-1</sup> przez 4 h (szczur)	11 mg·l <sup>-1</sup> przez 4 h (szczur)
Działanie żrące/drażniące na skórę	Brak podrażnienia skóry – 4 h (królik)	Podrażnienie skóry – 5 dni (królik)
Działanie drażniące na oczy	Brak podrażnienia oczu	Brak podrażnienia oczu
Działanie mutagenne na komórki rozrodcze	Mutagenność wynik pozytywny, uszkodzenie DNA	Wynik negatywny, nie powoduje zmian
Rakotwórczość	Niejednoznaczne działanie: - płuca, klatka piersiowa: guzy, - krew: chłoniaki, ziarnica złośliwa.	Niejednoznaczne działanie: - krew: chłoniaki, ziarnica złośliwa
Szkodliwe działanie na rozrodczość	Toksyczność rozwojowa – wdychanie (szczur) Działanie na zarodek lub płód Fetotoksyczność (z wyjątkiem śmierci)	Brak danych
NOAEL <sup>a)</sup>	Doustnie: 100 mg·kg <sup>-1</sup>	Brak danych
LOAEL <sup>b)</sup>	Doustnie: 300 mg·kg <sup>-1</sup>	Brak danych
Toksyczność dla środowiska wodnego	Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki	Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne

a) najwyższy poziom narażenia nie powodujący negatywnych skutków u organizmów; b) najniższy poziom narażenia, przy którym obserwuje się negatywne skutki dla organizmów

### 3. Podsumowanie

Nadtlenki organiczne ze względu na możliwość kontrolowania szybkości rozpadu na rodniki, mają duży potencjał, który tylko w części wykorzystywany jest do inicjowania oraz optymalizacji reakcji chemicznych w produkcji przemysłowej. Niewykorzystany całkowicie potencjał nadtlentków organicznych wynika z ich niebezpiecznych właściwości. Łatwość rozpadu nadtlentków organicznych na rodniki podczas kontrolowanej reakcji chemicznej jest cechą pożądaną w przemyśle chemicznym. Cecha ta stanowi również ich wadę, ze względu na możliwość wystąpienia niekontrolowanego rozpadu nadtlentków organicznych. Stosowanie się do zaleceń producenta podczas przechowywania oraz obrotu, a także sensybilizacja za pomocą odpowiednich substancji pozwala zmniejszyć ryzyko wystąpienia niebezpiecznych zdarzeń.

Przedstawione informacje pozwalają na określenie zagrożenia wynikającego z niebezpiecznych właściwości nadtlentu di-*tert*-butylu oraz nadbenzoesanu *tert*-butylu. Dane umożliwiają również porównanie omawianych nadtlentków organicznych. Według przedstawionych danych dla obu nadtlentków organicznych można zauważyć, że nadbenzoesan *tert*-butylu jest substancją bardziej niebezpieczną od nadtlentu di-*tert*-butylu. Wynika to z występowania grupy peroksybenzoesowej w cząsteczce nadbenzoesanu *tert*-butylu. Omawiane nadtlenki stanowią duże zagrożenie dla środowiska oraz organizmów żywych. W celu zminimalizowania prawdopodobieństwa wystąpienia niebezpiecznych zdarzeń ważną informację stanowią ścieżki rozpadu, a także reaktywność rozpatrywanych nadtlentków organicznych.

### Literatura

- [1] Duh Y.-S., Wu X. H., Kao C.-S. 2008. Hazard ratings for organic peroxides. *Process Safety Progress* 27 : 89-99.
- [2] Moldoveanu S.C. 2010. Pyrolysis of peroxy compounds. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* 28 : 339-344.
- [3] Rondeau D., Vogel R., Tabet J.-C. 2003. Unusual atmospheric pressure chemical ionization conditions for detection of organic peroxides. *Journal of Mass Spectrometry* 38 : 931-940.
- [4] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) Nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.
- [5] Nenitescu C.D. 1967. *Chemia organiczna*. Warszawa : PWN.
- [6] Morrison R. T., Boyd R. N. 1994. *Chemia organiczna*. Warszawa : PWN.
- [7] Duh Y.-S., Kao C.-S., Lee W.-L. W. 2017. Chemical kinetics on thermal decompositions of di-*tert*-butyl peroxide studied by calorimetry. *J. Therm Anal. Calorim.* 127 : 1071-1087.
- [8] Lin C.-P., Tseng J.-M., Chang Y.-M., Cheng Y.-C., Lin H.-Y., Chien C.-Y. 2012. Green thermal analysis for predicting thermal hazard of storage and transportation safety for *tert*-butyl peroxybenzoate. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 25 : 1-7.
- [9] Cram D.J., Hammond G.S. 1959. *Chemia organiczna*. Warszawa : WNT.
- [10] ADR. *Umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych*. 2015.
- [11] *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods Manual of Tests and Criteria Sixth revised edition*. ST/SG/AC.10/11/Rev.6, New York and Geneva : UN, 2015.
- [12] Flasińska P. 2017. Nadtlenki organiczne pod lupą przepisów. *Chemia przemysłowa* (3-4) : 62-64.
- [13] Cheng S.-Y., Tseng J.-M., Lin S.-Y., Gupta J.P., Shu S.-M. 2008. Runway reaction on *tert*-butyl peroxybenzoate by DSC test. *J. Therm Anal. Calorim.* 93 : 121-126.
- [14] Pavlovskii Y.P., Kachurina N.S., Gerasimchuk S.I., Van-Chin-Syan Y.Y. 2013. Thermochemical properties of *tert*-butyl and cumyl derivatives of peroxide compounds. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 87 : 1253-1258.
- [15] Chu Y.C., Chen J.R., Tseng J.M., Tsai L.C., Shu C.M. 2011. Evaluation of runway thermal reactions of

- di-tert-butyl peroxide employing calorimetric approaches. *J. Therm. Anal. Calorim.* 106 : 227-234.
- [16] *Luperox® DI, Nadtlenek di-tert-butylu*. Karta charakterystyki 29.04.2017.
- [17] Tess R.W., Dannenberg H. 1956. Glyceride oils for Surface coatings – treatment with di-tert-butyl peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry* 48 : 339-344.
- [18] Zhu Yi-Wei, Yi Wen-Bin, Qian Jin-Long, Cai Chun. 2014. Di-tert-butyl peroxide promoted direct C-H arylation of unactivated with aryl halides. *ChemCatChem Catalysis* 6 : 733-735.
- [19] Walling C., Bristol D. 1971. On the reality of solvent effects in the decomposition of tert-butyl peroxide. *The Journal of Organic Chemistry* 36 : 733-735.
- [20] Iizuka Y., Surianarayanan M. 2003. Comprehensive kinetic model for adiabatic decomposition of di-tert-butyl peroxide using BatchCAD. *Ind. Eng. Res.* 42 : 2987-2995.
- [21] Sebbar N., Bozzelli J.W., Bockhorn H. 2015. Kinetic study of di-tert-butyl peroxide: thermal decomposition and product reaction pathways. *International Journal of Chemical Kinetics* 47 : 133-161.
- [22] Shelton J.R., Uzelmeier C.W. 1970. Reactions of alkenes with di-t-butyl peroxide and t-butyl peroxyvalate. *J. Org. Chem.* 35 : 1576-1581.
- [23] Liu S.-H., Lin C.-P., Shu C.-M. 2011. Thermokinetic parameters and thermal hazard evaluation for three organic peroxides by DSC and TAM III. *J. Therm. Anal. Calorim.* 106 : 165-172.
- [24] *Luperox® P, tert-Butyl peroxybenzoate*. Karta charakterystyki 29.04.2017.
- [25] Yablokov V.A. 1980. The mechanisms of the rearrangements of peroxides. *Russian Chemical Reviews* 49 : 833-842.
- [26] Wu S.-H., Chou H.-C., Pan R.-N., Huang Y.-H., Horng J.-J., Chi J.-H., Shu C.-M. 2012. Thermal hazard analyses of organic peroxides and inorganic peroxides by calorimetric approaches. *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 : 355-364.
- [27] Emami S.H., Salovey R., Hohen-Esch T.E. 2003. Degradable poly(ethylene oxide) hydrogels formed by crosslinking with tert-butylperoxybenzoate. *Journal of Polymer Science* 41 : 520-527.
- [28] Lin C.-P., Tseng J.-M., Chang Y.-M., Liu S.-H., Cheng Y.-C., Shu C.-M. 2010. Modeling liquid thermal explosion reactor containing tert-butyl peroxybenzoate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 102 : 587-595.
- [29] Hanausek M., Walaszek Z., Viaje A., LaBate M., Spears E., Farrell D., Henrich R., Tveit A., Walborg E.F., Slaga T.J. 2004. Exposure of mouse skin to organic peroxides: subchronic effects related to carcinogenic potential. *Carcinogenesis* 25 : 431-437.

Received: October 30, 2017

Accepted: December 18, 2017

Published: December 28, 2017