

有机过氧化物性质和安全性评价

许辉宗

兰州助剂厂有限责任公司 甘肃兰州 730070

摘要: 目前,国内外研究人员主要研究有机过氧化物热分解、与酸碱物质混合、与金属物质混合及与有机溶剂混合等危险性;有机过氧化物是热危险性物质并会造成大量事故发生,由于对有机过氧化物危险事先未进行评价,并采取一定防范措施,有机过氧化物引起的火灾、爆事故时有发生;因此,研究有机过氧化物的安全性,对其安全生产、使用、贮存和运输都具有重要意义。

关键词: 有机过氧化物;性质与用途;安全性评价

一、有机过氧化物的性质和用途

1. 物理性质

绝大多数有机过氧化物为无色到淡黄色液体,或为白色粉末状态到结晶状的固体;一般具有弱酸性,多数不溶于水,易溶于邻苯二甲酸和二甲酯等有机溶剂,是一类不稳定的易燃化合物。

2. 化学性质

1) 氧化作用

有机过氧化物含有过氧键,过氧键键长而弱,键能较小(84~209kJ/mol),还原电极电势较高,内能较高,稳定性较差,是种较强的氧化剂;它与许多不饱和烯烃、不饱和卤代烃、含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、含磷化合物和芳香族化合物等都能起氧化还原反应,尤其是强还原性的胺类化合物能显著促进其分解;此外,有些有机过氧化物还会与铁、铜和钼等金属发生剧烈化学反应,引起燃烧爆炸。

2) 分解作用

a. 热分解:有机过氧化物分子中的—O—O—键,对热不稳定,可发生热分解反应,当温度升高时,放热分解反应加速;分解反应产物主要是活泼的自由基、可燃气体及氧气;活泼自由基的产生进一步诱导有机过氧化物的分解作用,产生自由基连锁性反应;可燃气体及氧气(包括空气中的氧气)能形成爆炸混合物,如分解迅速,它释放的热量足以使混合物在空气中燃烧;故此当分解反应产生热量不能被及时带走;反应温度会急剧上升,反应急剧加快,而引起爆燃或爆轰;有机过氧化物具有自然分解性质,在40℃以上,大部分过氧化物活性氧降低;

b. 催化分解:铁、钴和锰化合物及氧化还原系列的金属化合物通常能显著促进有机过氧化物的分解;这是因过渡金属离子特别是重金属离子,对有机过氧化物分解催化作用;这些重金属离子通常有钴、锰、镍、铁、铜、铬、锌等,且是变价离子;^[1]

c. 分解结果产生了活泼自由基:这些自由基又能进一步导致过氧乙酸发生分解;上述分解反应中,金属离子只是由电子的得失发生价数变化,本身不会消耗,故只要有微量金属离子存在,就会显著加速有机过氧化物的分解;此外,橡胶也能促使有机过氧化物的分解;

d. 酸碱分解作用:酸碱性物质与有机过氧化物接触,会加速其分解,特别是强酸强碱;碱金属、碱土金属氢氧化物固体或浓度高的水溶液会引起有机过氧化物剧烈分解;由于许多有机过氧化物会与强酸强碱发生剧烈化率反应,并放出大量热;在酸或碱性条件下尤其是强酸强碱介质中,有机过氧化物会发生歧化反应而分解。

3) 用途

由于有机过氧化物具有释放自由基的能力,因此被广泛应用于高分子材料合成工业,其主要用途包括:自由基聚合引发剂主要是烯类单体的自由基聚合引发剂,这些(如微球,微丸,药膜);有机合成方面,有机过氧化物主要用作氧化剂和环氧化剂;有机过氧化物还应用于医疗器械和食品的消毒、纺织品、纸张等日化工业的漂白剂、脱色剂、杀菌剂、清洗剂等。

二、危险特性及安全评价方法

1. 危险特性

有机过氧化物属于第GB6944-86类化学危险品,有机过氧化物之所以有危险性,特能引起灾难危害的事故,这与其本身的险特性有关。

1) 易燃易爆性:有机过氧化物在常温常压下经撞击、摩擦、热源和火花等火源的作用,能发生燃烧与爆炸;其燃爆能力大小取决于物质的化学组成与结构,一般用有机过氧化物的燃点、闪点;燃烧范围,爆炸极限,燃速和发热量等来衡量;燃烧性大致可分为易燃;可燃;但不点燃难燃;不燃;自燃;遇湿易燃;助燃等几种情况;由于有机过氧化物无气态物质,一般认为闪点<21℃为高度易燃物质,21℃≤内点≤61℃为易燃,

>61℃为可燃或难燃；爆炸性分为易爆，可爆，容器在火中爆炸等几种情况；爆炸原因较复杂，可因明火或高温引燃而爆炸，亦可因受热、震动、摩擦和撞击发生聚合或分解等化学反应而爆炸；第1种情况下，对于液体，大致规定；闪点<35℃，爆炸下限<5%为易爆，高于这个标准，则视为可爆，对于易分解产生易爆气态的固体和液体，可以易燃气体作为危险性评价的对象，一般粗略认为爆炸下限低于，10%（易燃气态）的为易燃（1级），10%以上为可爆（2级）。^[2]

2) 扩散性：许多有机过氧化物由于挥发性，可向周围扩散，与空气形成爆炸性混合物；一般来说液态挥发度、扩散度比固态大，液态沸点越低，一定温度，饱和蒸气压愈大，汽化速度就愈快，其危险程度也愈高；

3) 腐蚀性和毒害性：有机过氧化物种类不同，腐蚀性强弱不同；过氧羧酸及过氧酸酐的腐蚀性较强，尤其是低碳原子数目化合物，如过氧乙酸，它能腐蚀铁、铜、铅、锌等多种金属，对铝和不锈钢腐蚀性较小，对玻璃、塑料无腐蚀性，浓的过氧乙酸会损坏棉布、纸张、木材等，能使橡胶失去弹性。

相当一部分有机过氧化物，不论是脂溶性还是水溶性，都有进入人体与损坏机体正常功能的能力；途径为吸入（蒸气）、食入、皮肤及眼睛接触皮肤吸收等；

毒害性按国际上通用分类法可分为5个等级，即剧毒、高毒、中等毒、低毒和微毒；其对人的危害程度，按“职业性接触毒物危害分级”分为4级：极度危害，高度危害，中度危害，轻度危害；有机过氧化物毒性相对较低；大多数对皮肤眼睛和黏膜有强烈刺激，长期皮肤接触或溅入眼内可引起损伤；有些有机过氧化物蒸气有刺激性，可引起头痛；类似酒精中毒，如吸入高浓度蒸气可发生肺水肿；有些有机过氧化物对人的脑腺体功能有一定损害，有些甚至有致癌作用；

有机过氧化物广泛存在于大气、降水及植物的叶片中；并对大气环境及生态造成不利影响；有机过氧化物在大气中主要以烷基过氧化氢（ROOH）形式存在，原因之一是在其生产贮存及使用过程中，向大气泄漏排放的结果；另一原因是大气中碳氢化合物光化学反应所致。

三、安全性评价方法

有机过氧化物危险性的评估有多种方法，目前没有统一的标准；应用“氧平”预测了少数有机过氧化物的稳定性，评估了氧化反应的潜在危险性；针对易形成有机过氧化物的几种常见实验溶液，Jack-son等人推荐了最长的安全贮存时间；日本油脂公司采用1套系统方法，对有机过氧化物的危险性作全面的评估，方法如下：

①易分解和燃烧的性质试验；包括3个方面：一是与明火接触时的燃烧性试验，对液体有机过氧化物采用

闪点试验，固体采用着火试验，二是对热的分解性试验，这方面涉及发泡分解试验、加热试验和克鲁普着火点试验，三是对机械作用的分解性试验，包括落锤敏感度试验和摩擦敏感度试验；

②分解剧烈性试验；评价有机过氧化物的分解剧烈性可从爆炸威力和加热分解剧烈性2方面加以考察，爆炸威力采用弹道白炮试验，加热分解剧烈性采用压力容器试验；

③爆炸性试验；分别是铝制罐起爆试验和钢管起爆试验。

四、测定方法

定量测定方法主要是基于其氧键的氧化能力，即选择适当的还原剂还原。常见的包括3类方法：

（1）碘量法：此法采用还原剂是碘离子，对易还原的有机过氧化物常选室温法；对难还原的常采用加热或回流法；有些对热不稳定的常选用催化碘量法。

（2）比色法：常见碘量比色法，亚铁盐比色法，N，N-二苯基对苯二胺比色法和苯甲酰无色亚甲基篮比色法。碘量比色法适用范围较广，特别适合测定饱和烃、醇类、醚类、酮类和酯类等有机溶剂中含有少量有机过氧化物，也可用于测定烯属有机溶剂和含 α ， β -或共轭不饱和键某些化合物中的有机过氧化物的含量；N，N'-二苯基对苯二胺比色法适合测定苯、甲苯、乙烷和乙酸等溶剂中的过酸、酰基和芳酰基有机过氧化物的含量；苯甲酰无色亚甲基篮比色法仍属较为通用的方法。^[3]

（3）波谱分析法：常规分析法有气相色谱法和高效液相色谱法，气相色谱法主要用于相对较稳定的二烷基过氧化氢、氢过氧化物和过氧酸酯分离与测定，由于大多数有机过氧化物对热不稳定，且不易挥发，气相色谱法应用受到一定限制，高效液相色谱法是分离测定某些对热稳定性差，且不易挥发的有机过氧化物的最有效方法。

五、结束语

随着三大合成材料和功能高分子材料加工工业以及新技术的迅猛发展，对有机过氧化物的需求将会迅速增加，更安全的新型高活性及超高活性的有机过氧化物引发剂将会不断地开发出来，各种有机过氧化物安全使用技术和评估方法也会进一步得到完善，其安全性问题将会提到一个新的高度，愈来愈受到人们的普遍重视。

参考文献：

- [1]吴晓惠.有机过氧化物之不相容性与失控反应危害评估[D].台湾：国立联合大学，2006.
- [2]翁干友，史建公.有机过氧化物的性质分类及用途.石化技术20018（1）：63~66.
- [3]艾佑宏，吴慧敏.有机过氧化物性质和安全性评价[J].工业安全与环保，2006（3）.