

无水乙二胺的 γ 辐射稳定性研究

钟志京 龙素群 傅依备 许云书

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 以气相色谱 (GC)、气相色谱-质谱 (GC-MS)、质谱 (MS) 和傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 等手段研究了室温下空气和氮气条件下无水乙二胺的 γ 射线辐射效应。分析发现, 无水乙二胺在 γ 射线作用下不仅生成了 H_2 、 CH_4 、 NH_3 、 CH_2CH_2 等气体产物和一些液态挥发性产物, 而且在液态剩余试样中还生成了多种聚合的胺类产物。相同条件下, 气体产物 H_2 和 CH_4 的量均随剂量的增大而增加。两种气氛中辐射降解和聚合产物的量均很显著, 其中在氮气气氛中尤为明显, 显示无水乙二胺的 γ 辐射稳定性较差。无水乙二胺的辐射聚合效应尚未见相关文献报道。

关键词 无水乙二胺, γ 辐射稳定性, 辐射降解, 辐射聚合

中图分类号 O621.25, O644.2, O623.731, TQ317.6

胺类固化剂因其具有室温固化、固化速度快、粘度低和使用方便等优点, 而成为环氧树脂固化最常用的一类固化剂^[1,2]。环氧树脂在民用、航空航天和国防核工业中均有着重要而广泛的应用^[3-7]。但在国防和航天工业等方面的某些应用中, 必须考虑射线辐射作用的影响。已有的研究表明^[8], 环氧树脂及其配方组分易被辐解产生 H_2 、 $H_2O(g)$ 和 NH_3 等气体小分子产物, 而这些产物通常都具有较强的化学反应活性, 可腐蚀甚至损坏其周围的材料或元件。在环氧树脂复合物配方组分中, 胺固化剂的反应活性最强, 因此本工作选取无水乙二胺为胺类固化剂代表物, 研究其辐射稳定性对于评价环氧树脂的辐射稳定性具有重要意义。

1 实验材料和方法

1.1 辐照实验

1.1.1 实验试剂 无水乙二胺 (AEDA), 分析纯, 成都联合化工试剂研究所生产。

1.1.2 γ 辐照实验 将适量无水乙二胺注入容积约为 100 mL 的玻璃样品管, 管内为空气或氮气气氛, 尾端熔封。辐照实验在四川省科学城钴源辐照技术有限责任公司的 7.4×10^{15} Bq ^{60}Co γ 射线辐照装置上进行, 最高剂量率为 124 Gy/min, 重铬酸银标定剂量率。

1.2 辐射反应产物分析

以毛细柱 GC-MS 对气体产物做定性分析, 再以填

充柱 GC 对 H_2 和 CH_4 做外标法定量分析, 所用仪器分别为 HP6890 GC-Finnigan Mat.95s MS (CP-Porabond Q fused silica 柱, flow 1.0 mL/min, 分流比 30:1) 和 Beifen SP-3700 GC (80—100 目碳分子筛柱)。

1.3 液态剩余试样分析

分别采用程序升温 MS 和 FT-IR, 对未辐照的无水乙二胺样品和辐照后的液态剩余试样进行了分析。所用质谱仪同上, 程序升温速率为 $10^\circ C/s$, 间隔停留时间 3.0 min。红外光谱分析采用美国 Nicolet 公司的 800 型红外光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 气体产物分析结果

GC/MS 分析所得无水乙二胺辐解气体产物的色谱-质谱图如图 1 所示。图 1 中结果显示, 空气气氛中无水乙二胺经 50 kGy 辐照后降解生成了 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 和 NH_3 等气态产物, 发现除 NH_3 外, 另外三种气态产物在环氧树脂的增塑剂邻苯二甲酸二丁酯的辐解气体产物中也存在^[9], 所不同的是前者产物中未检测到 CO_2 , 而后者有 CO_2 , 这可能是由于无水乙二胺分子结构中不存在含氧基团, 因而难于辐射氧化生成 CO_2 的缘故。此外, 图 1 中的 H_2 谱峰很强, 而其它气体产物峰强度相对较弱, 这是因为无水乙二胺分子结构中含有多个 H, 易被辐解而产生 H_2 。

中国工程物理研究院科研项目重点基金(1999Z0503)资助

第一作者: 钟志京, 男, 1973 年 1 月出生, 2001 年于中国工程物理研究院获博士学位, 副研究员

收稿日期: 初稿 2004-10-04, 修回 2005-01-13

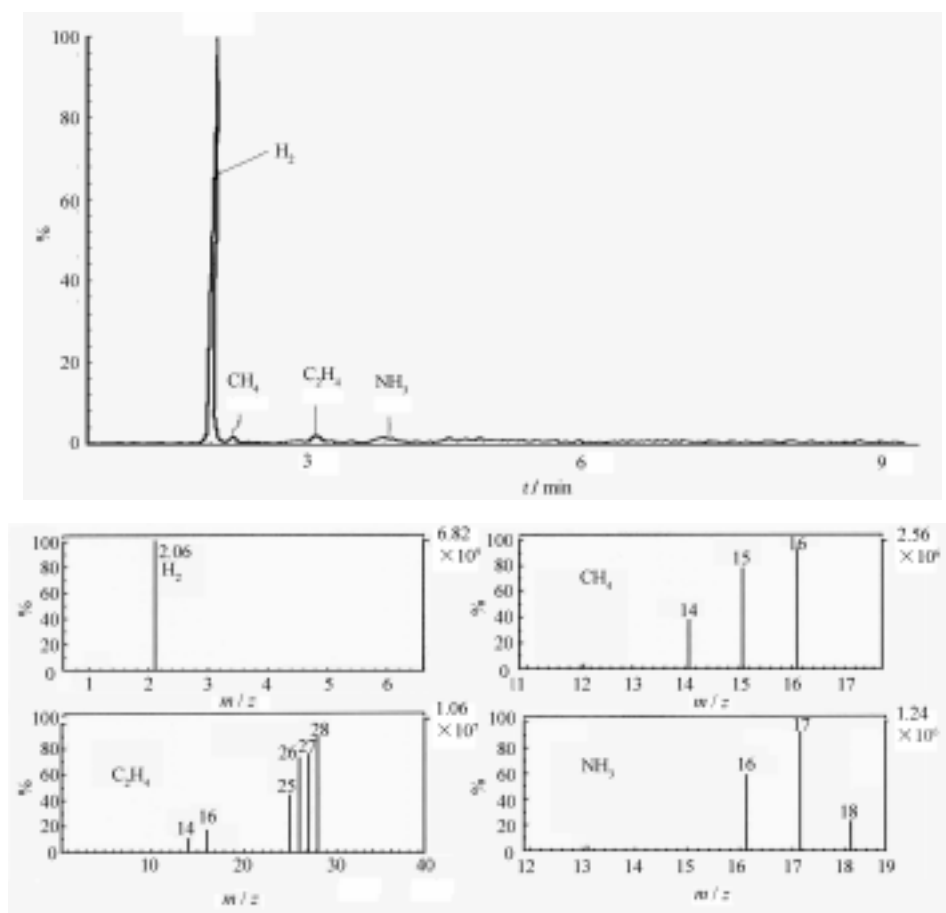


Fig.1 The ambience dismissal GC-MS diagrams of gaseous products of anhydrous ethylenediamine irradiated by γ -ray

2.2 辐照气氛与剂量对气体产物生成量的影响

以 GC 对无水乙二胺的 γ 辐解气体产物 H_2 和 CH_4 进行了定量分析, 空气与氮气气氛中的辐解产物生成量随剂量的变化关系如图 2 和图 3 所示。由图 2 和图 3 可见, 两种辐照气氛的辐解产物 H_2 与 CH_4 的生成量均随剂量增大而增大, 而相同剂量下, 氮气气氛中的辐解产物生成量大于空气气氛, 可见空气中的 O_2 消耗了部分 $\cdot H$ 和 $\cdot CH_3$ 。比较 H_2 与 CH_4 的生成量随剂量的变化曲线走势, 前者呈由慢变快再变慢, 后者则由快变慢再变快。比较两种辐照气氛之间的气体产物量, 其差值均随剂量的增大而增加。表 1 列出了图 2 和图 3 所示的 H_2 和 CH_4 产物在不同剂量点的 G 值。 G 值由下式算得^[10]。

$$G = \frac{n_0 \times 10^{-6} \times N_A \times 100 \times 1.602 \times 10^{-19} \times 10^3}{D \times m} \quad (\text{分子数}/100\text{eV})$$

式中, n_0 为气体产物的生成量 (μmol), 由 GC 分析计算得出; N_A 为阿伏伽德罗常数, D 为样品的吸收剂量 (Gy), m 为试样质量 (g)。

表 1 显示, 随着剂量增大, H_2 的 G 值增幅减小率明显大于 CH_4 。上述结果均显示, 随着样品吸收

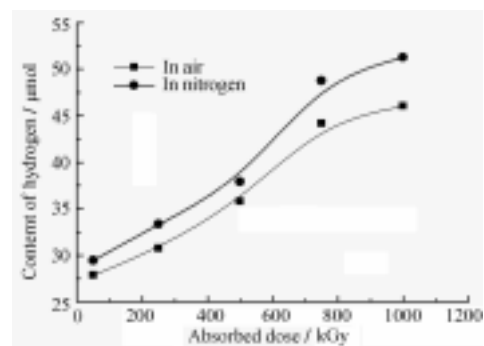


Fig.2 H_2 content from anhydrous ethylenediamine irradiated in air and N_2 to different doses by ^{60}Co γ -rays

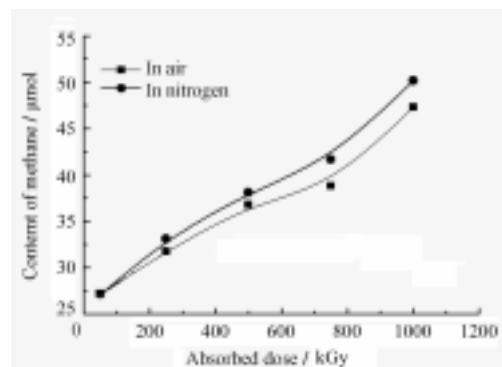


Fig.3 CH_4 content from anhydrous ethylenediamine irradiated in air and N_2 to different doses by ^{60}Co γ -rays

剂量的增大, 辐射化学反应朝着有利于其它反应的方向进行, 而且当达到一定剂量时形成了有利于 CH_4 生成的某些中间产物。

Table 1 The G value of H_2 and CH_4 produced by γ -irradiated anhydrous ethylenediamine

Doses / kGy	Irradiated in air		Irradiated in N_2	
	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{CH}_4)$	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{CH}_4)$
50	1.79	0.0026	1.89	0.0028
250	0.40	0.0017	0.43	0.0021
500	0.23	0.0015	0.24	0.0017
750	0.19	0.0012	0.21	0.0014
1000	0.15	0.0014	0.17	0.0016

2.3 无水乙二胺的液态剩余试样分析结果

为进一步揭示所发生的辐射化学反应, 我们对未辐照的无水乙二胺样品和辐照后的液态剩余试样进行了直接进样程序升温 MS 分析。MS 分析所得无水乙二胺 γ 辐照前后的重构色谱图见图 4(a) 和图 4(b)。比较两样品在室温 (25°C)、 50°C 、 100°C 和 150°C 时的 MS 重构色谱图发现, 两者在四个对应的温度点上均出现了谱峰, 但图 4(b) 中辐照后样品各点的谱峰均宽于图 4(a) 中未辐照样品相应各点的谱峰, 尤其以室温 (25°C) 和 150°C 所对应的 I' 峰与 IV' 峰展宽最为明显, 且 I' 峰的峰高显著增强。而在 100°C 和 150°C 两个温度点, 图 4(b) 中 III' 与 IV' 峰的峰高比图 4(a) 中 III 与 IV 峰的峰高有明显降低。鉴于两样品的进样量非常接近(这一点从谱图右侧的最强谱峰质谱计数可以看出), 很显然, 图 4(a) 所呈现的是未辐照的无水乙二胺随温度升高而挥发的谱图, 而图 4(b) 则清晰地反映出无水乙二胺经 γ 射线辐照不仅生成了大量比其自身更易挥发的低分子量降解产物, 而且还形成了一定量的比其自身更不易挥发的产物。对此推断图 5 中对应于图 4 中各谱峰的质谱图作出了充分的验证。

图 5a—图 5d 为未辐照的无水乙二胺的在四个不同温度点的质谱图。结果显示, 虽然各质谱图中不同离子碎片峰的强度有所差别, 但都仅包含 m/z 为 18、30、44 和 60 的离子峰, 对应的离子为 NH_4^+ 或 OH_2^+ 、 H_2NCH_2^+ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2^+$ 和 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+$, 且未见有 m/z 大于 60 的离子峰存在, 表明原始试样中无聚合物存在, 分子量最大的化合物为无水乙二胺 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 其分子离子峰的 m/z 为 60。

而图 5a'—5d' 为辐照后无水乙二胺在四个不

同温度点的质谱图。很显然, 在 150°C 温度点上, 图 5d' 谱图呈现的是聚合物质谱图典型的连续谱线特征, 显示无水乙二胺的确发生了辐射聚合反应, 所生成的混合产物中, 所测得最大离子峰为 m/z 411, 但由于质谱计灵敏度关系, 因此这不一定是分子离子峰。再观察对应于图 4(b) 中室温 (25°C) 谱峰的质谱图 5a' 发现, 其中的离子峰 m/z 30 和 m/z 43 的强度远比图 5a 中对应离子峰的强, 推测其原因是由于无水乙二胺辐解生成了 CH_3NH_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 等产物, 这些产物的挥发性比无水乙二胺更强。这进一步验证了无水乙二胺在射线作用下易发生辐射降解。

为更好地说明无水乙二胺所发生的辐射效应, 我们设计了另一组实验, 将在空气和氮气气氛中辐照后的与未辐照的无水乙二胺液体样品进行 FT-IR 对照分析, 所得 FTIR 光谱图如图 6 所示。

比较图 6 中各谱图发现, 尽管仅在 14.3 Gy/min 剂量率下辐照吸收了 26.7 kGy , 但空气和氮气气氛条件下辐照后样品的 FT-IR 谱图中 3364 cm^{-1} (NH_2 : V_{as} 及 V_{s}) 和 1597 cm^{-1} (NH_2 : δ) 处的吸收峰比未辐照的仍有显著加宽, 且氮气气氛中辐照的试样吸收峰强度和峰宽都明显比空气气氛中辐照的强且宽。这不仅证明无水乙二胺在 γ 射线辐照下发生了辐射聚合, 而且还说明氮气气氛中更易发生辐射聚合作用。谱图中未见明显的新的吸收峰和大的峰漂移, 显示辐射聚合产物仍为胺类化合物。此外, 图 6 中亚甲基的 δ_{s} (1482 cm^{-1}) 与 δ_{as} (1323 cm^{-1}) 吸收峰基本未发生大的变化, 显示辐解产物 H_2 可能主要由 N-H 断裂生成的氢自由基生成。无水乙二胺在 γ 射线辐照下易发生聚合反应的现象, 此前尚未见胺类化合物存在辐射聚合作用的有关报道。

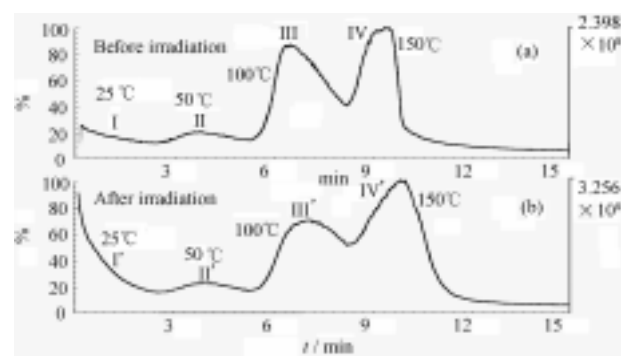


Fig.4 The reconstruction chromatograms of MS for liquid samples before and after γ -irradiation before irradiation

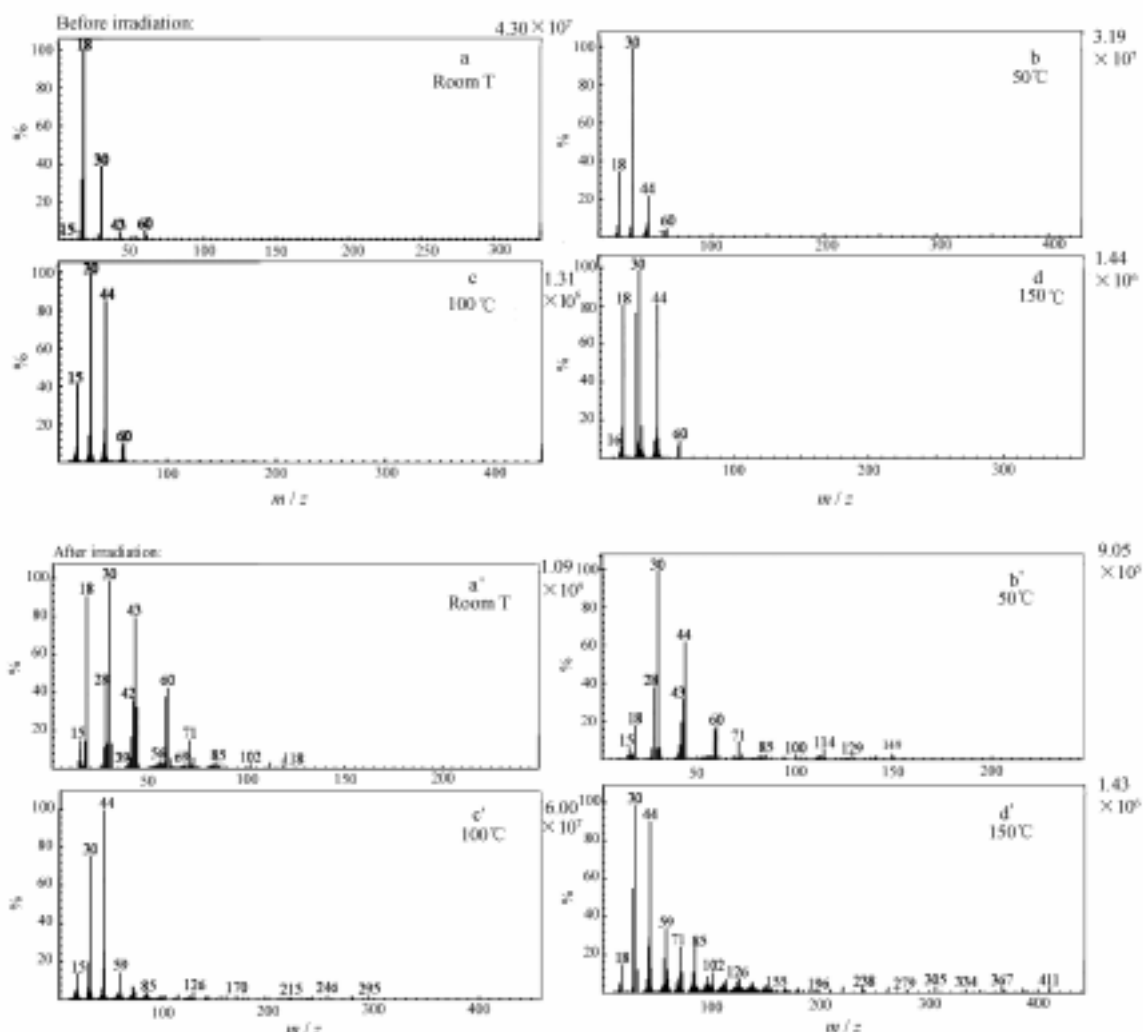


Fig.5 The MS spectrum of AEDA samples before and after γ -irradiation at different temperatures

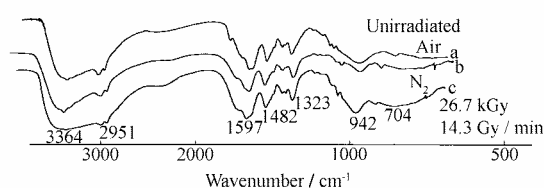


Fig.6 The comparison with FTIR spectrum of AEDA samples before and after γ -irradiation a-unirradiated, b-irradiated in air, c-irradiated in nitrogen

3 结论

通过实验研究发现,无水乙二胺在 γ 射线作用下不仅易发生辐射降解反应,生成了显著水平的 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 和 NH_3 等气态产物和一定量的液态挥发性产物,而且易发生辐射聚合作用,生成各种分子量较大的胺类化合物。在空气或氮气气氛条件下,在给定剂量范围内气体产物 H_2 和 CH_4 的生

成量,均随吸收剂量的增加而增大,但相同条件下气氛中的 O_2 含量不仅对气体产物 H_2 和 CH_4 的生成量有一定抑制,且对辐射聚合产物的生成也存在抑制作用。研究结果证明,无水乙二胺的 γ 辐射稳定性较差。

参考文献

- 汪锡安, 胡宁先, 编. 粘合剂及其应用. 上海: 上海科技文献出版社, 1981. 127-131
WANG Xian, HU Ningxian, ed. Adhesive and its application. Shanghai: Shanghai Science and Technology Literature Press, 1981. 127-131
- 王致禄. 合成胶粘剂概况及其新发展. 北京: 科学出版社, 1991. 48-52
WANG Zhilu. The general situation and new development of synthesize adhe-Sive. Beijing: Science Press, 1991. 48-52

- 3 上海树脂厂, 编. 环氧树脂生产与应用. 北京: 燃料化学工业出版社, 1972. 8-10
Shanghai resin factory. The production and application of epoxy resin. Beijing: Fuel Chemical Industry Press, 1972, 8-10
- 4 Brief Arnold, Skeist Irving. Adhesives Age. 1983, **26**(12): 26-30
- 5 郑瑞琪, 余云照. 结构胶粘剂及其胶接技术. 北京: 科学出版社, 1993. 130
ZHENG Ruiqi, YU Yunzhao. Texture adhesive and its bonding technology. Beijing: Science Press, 1993. 130
- 6 Lemay J D, Kelley F N. Advances in Polymer Science. 1990, **78**:125-148
- 7 陈文琇, 贾丰, 包华影. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, **13**(1): 42-46
CHEN Wenxiu, JIA Feng, BAO Huang. J Radia Res Radiat Process, 1995, **13**(1): 42-46
- 8 钟志京, 罗世凯, 傅依备, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(1): 92-98
ZHONG Zhijing, LUO Shikai, FU Yibei, *et al.* J Radia Res Radiat Process, 2001, **19**(1): 92-98
- 9 钟志京, 傅依备. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, **19**(4): 247-253
ZHONG Zhijing, FU Yibei. J Radiat Res Radia Process, 2001, **19**(4): 247-253
- 10 吴季兰, 戚生初. 辐射化学. 北京: 原子能出版社, 1993. 41-42
WU Jilan, QI Shengchu. Radiation Chemistry. Beijing: Atomic Energy Press, 1993. 41-42

The γ -irradiation stability of anhydrous ethylenediamine

ZHONG Zhijing LONG Suqun FU Yibei XU Yunshu

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry in Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

ABSTRACT Anhydrous Ethylenediamine (AEDA) was irradiated in air or nitrogen at ambient temperatures by ^{60}Co γ -rays. The radiation degradation products were analyzed by means of GC, GC/MS, MS and FT-IR, etc. Notable gaseous products such as hydrogen, methane, ethylene, ammonia, and some volatile liquid state radiolysis products as well, were examined, and many kinds of polymerized products were detected in the liquid remain sample. It was found that under certain conditions both the hydrogen and methane contents of the products increased with dose. Remarkable effects of radiation degradation and radiation polymerization were observed, and even severe effects were found in nitrogen ambience. Therefore, a worse γ -irradiation stability of anhydrous ethylenediamine was demonstrated. The radiation polymerization of anhydrous ethylenediamine was not reported before.

KEYWORDS Anhydrous ethylenediamine, γ -irradiation stability, Radiation degradation, Radiation polymerization

CLC O621.25, O644.2, O623.731, TQ317.6