

邻苯二甲酸二丁酯的辐射效应研究

钟志京 傅依备

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 研究了在室温下,空气或氮气条件下 γ 射线对邻苯二甲酸二丁酯的辐射效应。通过 GC/GC/MS 和 PGC/MS 等手段对辐解产物的分析表明,邻苯二甲酸二丁酯在 γ 射线辐照下发生了严重的降解反应。不仅生成 H_2 、 CH_4 、 CO_2 和 C_2H_4 等一般性气体产物,而且有 H_2O 、甲酸、烯丙醇、丁醇、丁醛和邻苯二甲酸酐等羟基或羰基化合物,此外还发现了 3-甲基苯并呋喃和 3-甲基苯并二氢呋喃两种特别产物。气氛中 O_2 的含量对 H_2 和 CO_2 的生成有重要影响,而对 CH_4 的生成影响很弱。这 3 种气体产物的量均随辐射剂量的增加而增大,且 CH_4 浓度与剂量基本呈线性关系递增。根据分析实验提供的辐解产物信息和有机物辐射化学反应的一般原理,对邻苯二甲酸二丁酯辐射降解反应机理作了一定的探讨。

关键词 邻苯二甲酸二丁酯, γ 辐照, 辐射降解, 自由基反应机理

中图分类号 O621.25, O644.2, TQ316, TQ317.6

邻苯二甲酸二丁酯是一种重要的增塑剂,其相溶性好,塑化和加工性优良,广泛用于环氧树脂类胶粘剂和塑料中^[1,2]。而环氧树脂胶在工业生产、国防核技术和航天空间技术领域都有着十分重要的应用^[3]。在国防和航天工业等方面的某些应用中,受辐射环境影响显著,辐解所生成的 H_2 、 H_2O 等一些化学活性或腐蚀性产物,可能使某些敏感材料或部件受到损毁。因此,作为重要配方组份的邻苯二甲酸二丁酯辐射效应研究应予以高度重视。

1 材料和方法

1.1 材料

邻苯二甲酸二丁酯(DBP),郑州化学试剂二厂生产(HGB3135-59),分析纯,分子量为 278.34,化学式为: $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ 。

1.2 γ 辐解实验

称取 3.00g 邻苯二甲酸二丁酯若干份,样品封装于具真空活塞的特制玻璃管中,样品管容积 100mL。氮气气氛样品,先用真空泵快速抽去管内空气,然后充入高纯 N_2 至 $1 \times 10^5 Pa$ 。样品管挂于⁶⁰Co γ 源源板前进行辐照,剂量率为 110-130Gy/min,硫酸铈剂量计标定。

1.3 GC/GC/MS 和 PGC/MS 分析

GC 仪,北分 3700 型,TCD 监测器,碳分子筛柱(80-100 目), N_2 作为载气,载气流量为 35mL/min;GC/MS 仪,HP6890 GC/Finnigan Mat. 95s 美国产,PGC/MS 仪的裂解器为 CDS Pyro-probe 2000 mode,GC/MS 部分与前面相同,CP-Porabond Q fused silica 色谱柱,25m $\times$ 0.25mm,He 气作载气,flow 1.0mL/min,分流比 30:1。

辐照后抽上层气体作 GC 定量测定和 GC/MS 定性检测,气体进样阀进样,每次进样

中国工程物理研究院“九五”国防重点预研基金和一般预研基金(990555)资助

第一作者:钟志京,男,1973 年出生,1995 年毕业于江西师范大学化学系,1998 年中国工程物理研究院核化学化工专业硕士毕业,现攻读该专业博士学位

收稿日期:初稿 2001-01-10, 修回 2001-03-16

100 μ L;取辐照前后底层的液体样品作 PGC/MS 检测,裂解温度 300 $^{\circ}$ C。

2 结果和讨论

2.1 气体产物分析

以 GC/MS 检定气态辐解产物,发现除了生成氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷、丙烷、乙烯和丙烯等一般性气体产物之外,还有 H₂O 和 HCOOH 等强质子性产物生成,如图 1—图 3 所示。图 1 为气体产物总色谱图。图 2 和图 3 分别为图 1 中 H₂O 和 HCOOH 色谱峰对应的质谱图。结合邻苯二甲酸二丁酯二丁酯的分子结构分析,在 γ 射线作用下发生了与苯环相连的侧链键的断裂,以及脂肪链中碳氧键、碳碳键和碳氢键的断裂,生成了 CO、CO₂ 和甲酸等含氧化合物。而 H₂O 的生成则主要是液态产物丁醇进一步辐解的结果。

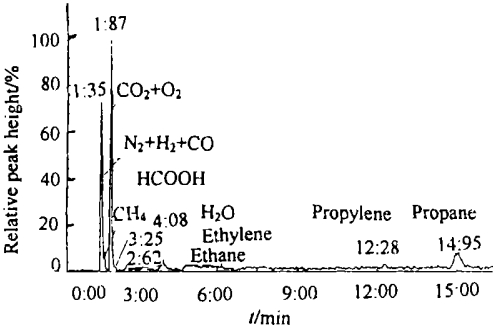


Fig.1 The mass chromatogram of gaseous products produced by gamma irradiated dibutyl phthalate sealed in air

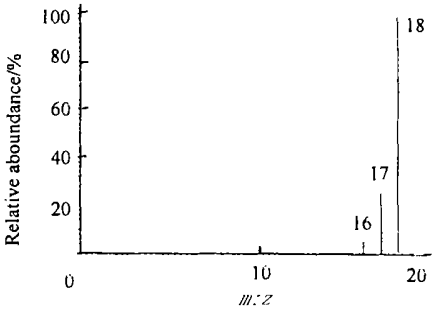


Fig.2 The mass spectra of water produced by gamma irradiated dibutyl phthalate

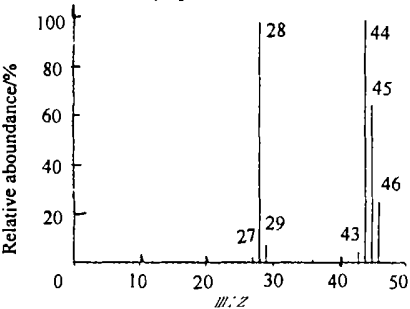


Fig.3 The mass spectra of formic acid produced by gamma - irradiated dibutyl phthalate

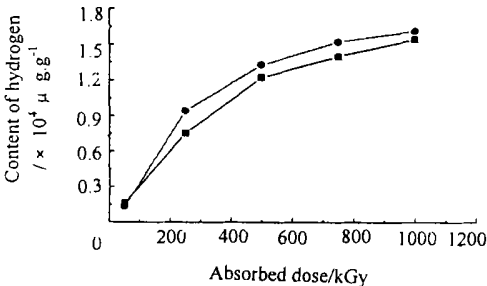


Fig.4 The relationship between content of hydrogen and absorbed dose in dibutyl - o - phthalate γ irradiated in air and nitrogen
■ In air, ● In nitrogen

2.2 辐射剂量与辐射条件对气体产物浓度的影响

在 0—1000kGy 的辐射剂量范围内,在空气和氮气条件下,由邻苯二甲酸二丁酯 γ 辐解所生成 H₂、CO₂ 和 CH₄ 的量都随辐射剂量的增加而增大,如图 4—图 6 所示。从图 4 可以看出,两种气氛条件下,辐解所得产物 H₂ 浓度随剂量的增长趋势相同,在前面阶段(<500kGy),产物 H₂ 的浓度随剂量增加而快速增大;到达一定剂量后(>500kGy),增长速度变慢。但是,在同一辐照剂量,氮气条件下产物 H₂ 的量要比空气条件下的相应值大。在剂量越小(50kGy)或越大

(1000kGy)时,两种气氛条件下辐照所得 H_2 的值越接近,表明辐照样品质氛中 O_2 的含量对辐解产物 H_2 生成有显著影响。图 5 的结果显示, CO_2 的生成过程与样品气氛中 O_2 含量关系密切。在空气条件下, O_2 直接参与了形成 CO_2 的反应,使样品分子的含氧基团更充分地反应生成 CO_2 ; $<750kGy$, CO_2 的量随剂量呈线性迅速增加, $>750kGy$, O_2 已耗尽, CO_2 的增长变慢。在氮气条件下, CO_2 主要由邻苯二甲酸二丁酯自身的含氧基团辐解反应生成,增长速度要比空气条件下慢得多,有利于甲酸、丁醇等含氧有机化合物的生成; $>500kGy$ 时, CO_2 的增长就开始变慢,而在 $>750kGy$ 时,其增长速度又变快。相同剂量时,其 CO_2 的生成量比空气条件下的低得多。与 H_2 和 CO_2 不同, CH_4 的形成过程受气氛条件中 O_2 的影响很小,如图 6 所示。空气和氮气条件下 CH_4 的生成量均与辐射剂量基本呈线性递增,且两者的值接近。

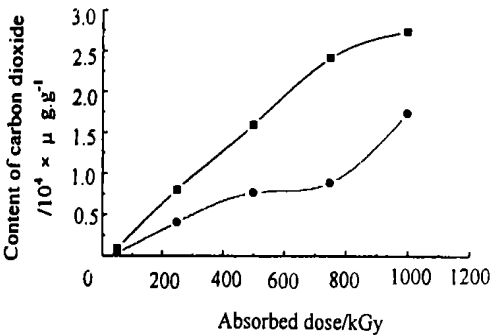


Fig.5 The relationship between content of carbon dioxide and absorbed dose in dibutyl phthalate γ irradiated in air and nitrogen
■ In air, ○ In nitrogen

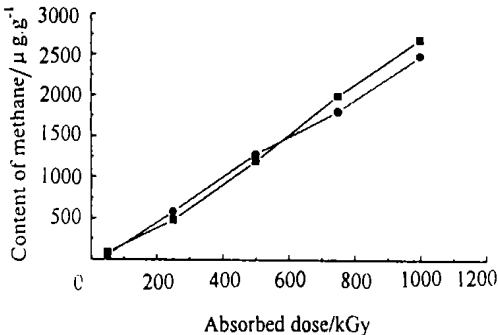


Fig.6 The relationship between content of methane in dibutyl phthalate and absorbed dose γ irradiated in air and nitrogen
■ In air, ○ In nitrogen

Tab.1 Product yields from γ irradiation of dibutyl phthalate in liquid phase

Absorbed dose / $\times 10^{21} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1}$	Sealed in air			Sealed in nitrogen		
	G_{H_2}	G_{CO_2}	G_{CH_4}	G_{H_2}	G_{CO_2}	G_{CH_4}
0.312	0.21	0.11	0.011	0.17	0.043	0.07
1.56	0.20	0.21	0.013	0.25	0.11	0.015
3.12	0.16	0.21	0.016	0.18	0.10	0.016
4.68	0.14	0.21	0.017	0.12	0.10	0.012
6.24	0.10	0.18	0.017	0.11	0.11	0.016

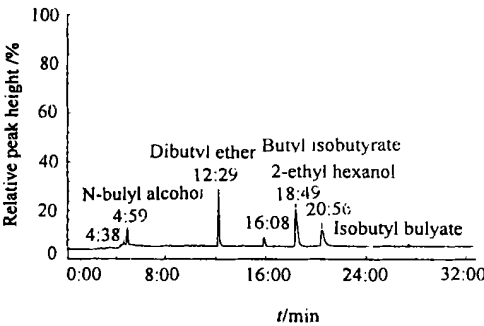


Fig.7 The PGC chromatogram of dibutyl phthalate before radiolysis

不同气氛和剂量条件下 H_2 、 CO_2 和 CH_4 3 种主要气体产物的 G 值如表 1 所示,可以看出各产物的 G 值的变化与其浓度和剂量的变化趋势相一致,也同样反映出 O_2 含量对各产物生成过程的影响。

2.3 液态产物分析

以 PGC/MS 对辐照前后的邻苯二甲酸二丁酯液态试样进行分析发现,辐照后液态产物中有丁烷、丙醇、丁醛、甲酸丁酯和邻苯二甲酸酐等多种新物质生成(如色谱图 7—图 8 所示),丁醇成为最主要产物,甲酸丁酯也是主要产物之一,而与原样品共有的产物丁醚的量有所降低。产物中还发

现了烯丙醇、2-甲基烯丙醇和 3-甲基苯并呋喃、苯并 3-甲基二氢呋喃等化合物,有关液态产物的质谱图如图 9—图 14 所示。3-甲基苯并呋喃,3-甲基二氢苯并呋喃分子结构中包含双环共轭结构,因而具有较高的抗辐射性能,表明邻苯二甲酸二丁酯的辐射化学反应有利于生成得到辐射稳定性好的产物,推测其是由于产物烯丙醇进一步辐解,并与芳环发生自由基反应而生成,为探讨将其作为添加剂用于提高有机高分子复合材料的辐射稳定性提供了一条新的思路。

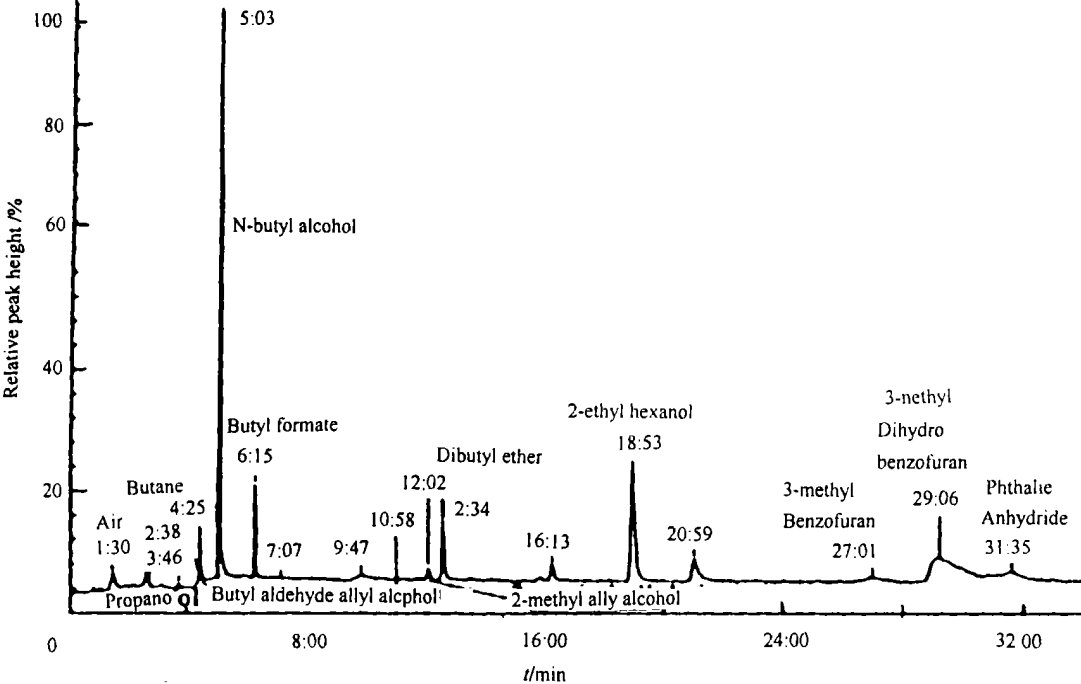


Fig-8 The PGC chromatogram of dibutyl phthalate after radiolysis

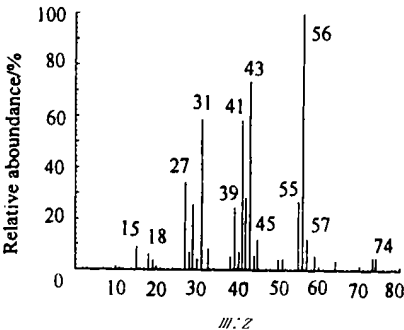


Fig-9 The mass spectra of butyl alcohol produced by γ irradiated dibutyl phthalate

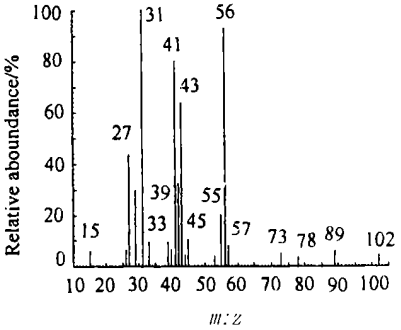


Fig-10 The mass spectra of butyl formate produced by γ irradiated dibutyl phthalate

2.4 反应机理探讨

根据对辐解产物的鉴定结果,由于有机化合物辐射化学反应一般按自由基机理进行的原理^[4,5],推断邻苯二甲酸二丁酯在 γ 射线辐照下可能发生下列反应。

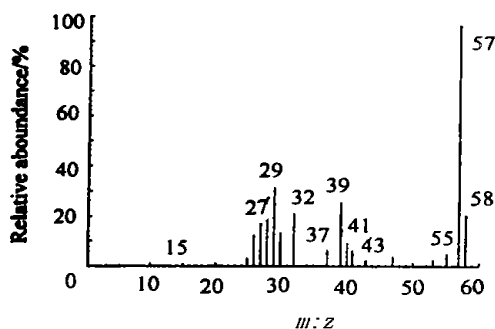


Fig. 11 The mass spectra of allyl alcohol produced by γ irradiated dibutyl phthalate

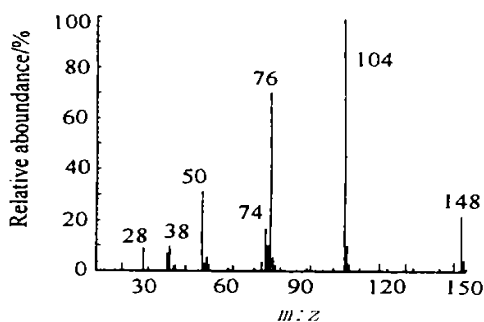


Fig. 12 The mass spectra of phthalic anhydride produced by γ irradiated dibutyl phthalate

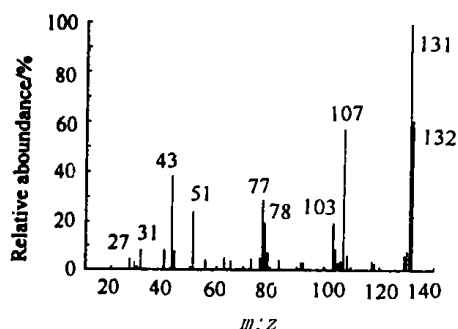


Fig. 13 The mass spectra of 3-methyl benzofuran produced by γ irradiated dibutyl phthalate

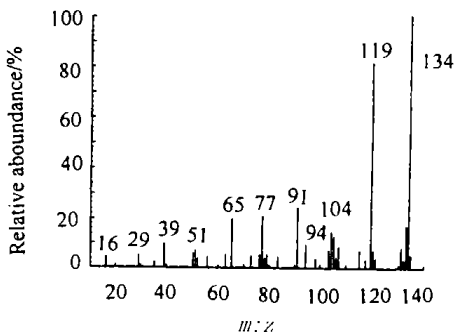
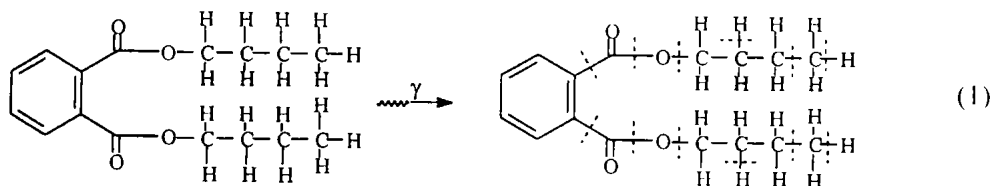
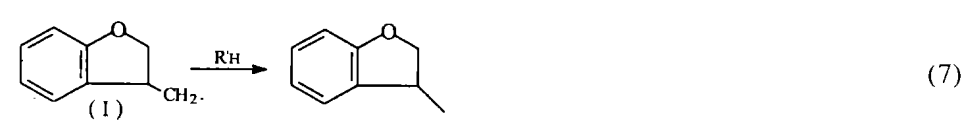
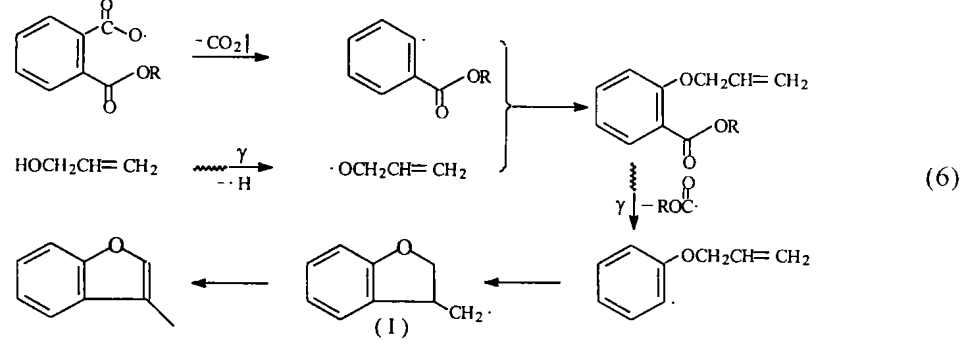
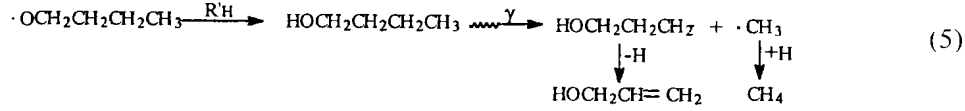
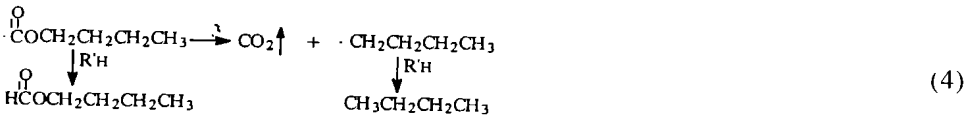
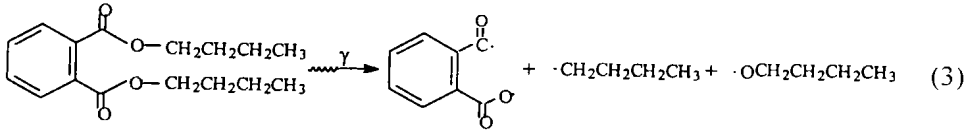
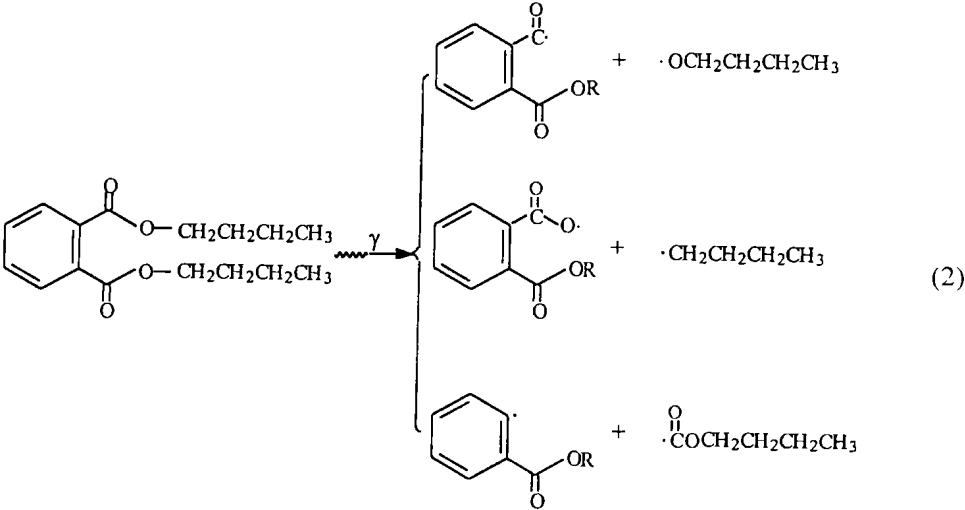


Fig. 14 The mass spectra of 3-methyl dihydro-benzofuran produced by γ irradiated dibutyl phthalate

(1) 分子链和化学键的断裂: 在 γ 射线作用下, 邻苯二甲酸二丁酯分子中化学键的断裂情况如式(1)所示, 除苯环上的 C—C 和 C—H 键比较稳定外^[6], 与苯环相连的脂肪基团上的化学键为非选择性断裂。



(2) 主要产物的生成: 邻苯二甲酸二丁酯分子结构中含正丁基和酯基等基团, 使其很容易被辐解生成 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等多种自由基, 这些自由基相互结合或者有的经进一步辐解, 就可以生成 H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 乙烯、丙烯、乙烷、丙烷等气态产物, 以及 甲酸丁酯、丁醇、丁醛和 烯丙醇等液态产物。一些重要的气、液态产物的生成反应见式(2)–(8)所示, 其中 CO_2 可由多种途径生成, 在空气条件下 O_2 可使含羰基或羟基的产物氧化产生 CO_2 。式(5)–(7)探讨了烯丙醇的生成, 以及由烯丙醇经 γ 辐射进一步与芳环自由基反应生成 3-甲基苯并呋喃和 3-甲基苯并二氢呋喃的过程机理。这两种呋喃类产物分子具有环状结构, 呋喃环或由加氢呋喃环激发产生的正离子可与苯环发生共轭, 与邻苯二甲酸二丁酯相比, 对 γ 射线作用的可能具有更好的稳定性。



3 结论

邻苯二甲酸二丁酯在 γ 射线作用下易发生降解反应。生成 H_2 、 CO_2 和 C_1-C_4 的烷、烯烃化合物,以及 H_2O 、甲酸、丙醇、烯丙醇、丁醛、丁醇、邻苯二甲酸酐等含羟基或羰基类化合物,此外得到了辐抗性较高的苯并(3-甲基)呋喃和苯并(3-甲基)二氢呋喃两种产物。在空气或氮气气氛条件下,在给定剂量范围内生成产物 H_2 、 CO_2 和 CH_4 的量,皆随辐射剂量的增加而增大,且 H_2 和 CO_2 的量受气氛条件中 O_2 的含量影响显著。 CH_4 的量受气氛条件影响很弱与辐射剂量基本呈线性关系递增。

参 考 文 献

- 1 王致禄. 合成胶粘剂概况及其新发展. 北京: 科学出版社, 1991
WANG Z L. The general situation and new development of synthetize adhesive, Beijing: Science Press, 1991
- 2 汪锡安, 胡宇光. 粘合剂及其应用. 上海科技文献出版社, 1981
WANG X A, HU Y G. Adhesive and its application. Shanghai Science and Technology Literature Press, 1981
- 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
Shanghai resin factory. The production and application of epoxy resin. Beijing: Fuel Chemical industry Press, 1972
- 4 R'nbv B, J F Rabek. Photodegradation photo-oxidation and photostabilization of polymers. New York: John wiley and Sons, 1975
- 5 陈文琇, 贾丰, 包华影 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, 13(1): 42-4
CHEN W X, JIA F, BAO H Y *et al.* J Radiat Res Process, 1995, 13(1): 42-46
- 6 Kelleher P G, Gesner B D. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 9-15

THE RADIATION DEGRADATION OF DIBUTYL-O-PHTHALATE

ZHONG Zhijing FU Yibei

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

ABSTRACT Dibutyl-o-phthalate(DBP) was irradiated with γ ray sealed in air or nitrogen at ambient temperture. The radiolysis products were analyzed by means of GC, GC/MS and PGC/MS, etc. Serious radiation degradation of DBP was showed. Not only general products such as hydrogen, methane, carbon dioxide and ethylene etc were examined, but also hydroxy or carbonyl compounds such as water, formic acid, allyl acohol, butyl alcohol, butyl aldehyde and phthalic anhydride etc were detected, two novel products 3-methyl benzofran and 3-methyl-dihydro-benzofran were found also. Remarkable effects of oxygen in ambience on formation of products hydrogen and carbon dioxide, but little effect on methane, were observed. The content of these three gaseous products all increased with dose, there was basically a linear relationship between the concentration of methane and dose. The radical reaction mechanism of dibutyl-o-phthalate radiation degradation was discussed.

KEYWORDS Dibutyl-o-phthalate; γ irradiated, Radiation degradation, Radical reaction mechanism

CLC O621.25, O644.2, TQ316, TQ317.6