

红外光谱在抗氧剂 1010 晶型判定中的应用

孙延喜

(中国石油集团股份有限公司 兰州石油化工研究院, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 分别采用熔点法、粉末 X 射线衍射法和红外光谱法对 α 、 β 和 δ 三种晶型的抗氧剂 1010 进行了晶型

判定。结果表明, 3 种晶型抗氧剂 1010 的红外光谱分别在 $1\,500 \sim 500\text{ cm}^{-1}$ 指纹区内有与之对应的特征吸收峰, 可用于抗氧剂 1010 的晶型判定。用红外光谱法进行抗氧剂 1010 的晶型判定快捷、准确。

关键词: 抗氧剂; 晶型; 红外光谱法

中图分类号: T Q330. 38⁺2; O657. 33 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)11-0685-03

抗氧剂 1010 是一种高分子受阻酚类抗氧剂, 具有优良的耐光、耐热及抗氧化性能, 广泛应用于塑料、合成树脂、弹性体以及石油化工制品中, 是目前国内外公认的优良的聚烯烃抗氧剂^[1]。在完全相同的化学结构下, 抗氧剂 1010 有 α 、 β 、 γ 、 δ 等多种晶型结构^[2], 不同晶型结构的产品在熔点、堆密度等性能上有较大差异。抗氧剂 1010 晶型判定最常用的方法是熔点测定法和粉末 X 射线衍射法^[3]。本工作分别用熔点测定法、粉末 X 射线衍射法和红外光谱法对 3 种不同晶型抗氧剂 1010 的结构进行表征。提出红外光谱法可用于抗氧剂 1010 的晶型判定。

1 实验

1.1 样品制备

根据文献[4~6]提供的方法, 采用溶剂结晶的方法分别制备结构单一的 α 、 β 和 δ 晶型的抗氧剂 1010。

1.2 性能测试

熔点测定用数显 XT-4 型显微熔点测定仪(北京仪器厂产品), 升温速率 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (低于待测物熔点 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内); X 射线衍射采用 Rigaku D/max-RA X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha 1$ 辐射,

Ni 片滤波, 管压 40 kV , 管流 40 mA , DS/SS 1° , RS 0.15 mm , 步宽 0.02° , 扫描范围 $3 \sim 40^{\circ}$, 测定精度经以 Si 做外标进行校正; 红外光谱分析采用 PE-983G 红外分光光度计(美国产品), KBr 粉末压片, 扫描方式 3, 嘈音过滤器 1, 分辨率 5 cm^{-1} , 纵坐标方式 透过率(%), 扫描范围 $4\,000 \sim 180\text{ cm}^{-1}$, 横坐标刻度 0.5 , 平谱方式 0, 峰门限 2% 透过率。

2 结果与讨论

2.1 熔点测定

α 、 α' (国内产品)、 β 、 δ 和 δ' 瑞士汽巴嘉基公司产品, 以下简称进口产品)几种不同晶型抗氧剂 1010 的熔点分别为 $121 \sim 125$, $122 \sim 125$, $111 \sim 115$, $112 \sim 114$ 和 $112 \sim 114\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由以上结果可以看出, 不同晶型的抗氧剂 1010 的熔点不同, 分别与文献[4~6]中的文献值一致, 可以初步确定其晶型为相应的结构。

2.2 粉末 X 射线衍射分析

3 种晶型抗氧剂 1010 的粉末 X 射线衍射谱图见图 1。由图 1 可见, 3 种晶型结构的抗氧剂 1010 分别有各自不同的特征衍射图, 可根据该图准确地对未知样品进行晶型结构的判定。

2.3 IR 分析

3 种晶型的抗氧剂 1010 的红外光谱图见图 2。由图 2 可见, 两种 δ 晶型产品的红外光谱图完全一致, 而两种 α -晶型产品的红外光谱图稍有差异, 这主要是由于国产样品中含有微

作者简介: 孙延喜(1969-)男, 甘肃兰州人, 中国石油集团股份有限公司兰州石油化工研究院工程师, 硕士, 现在《合成橡胶工业》编辑部工作。

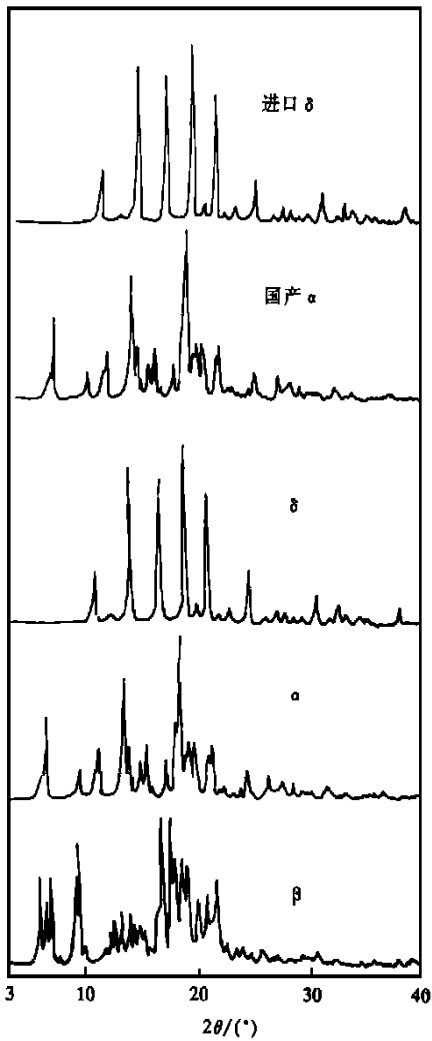


图 1 3 种晶型抗氧化剂 1010 的粉末 X 射线衍射谱图量的 β -晶型产品所致。由图 2 还可以看出, 3 种晶型的抗氧化剂 1010 产品均在 3 600, 3 000, 1 750, 1 450 和 1 200 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 但在 1 500 ~ 500 cm^{-1} 指纹区内 3 种晶型产品则分别存在与之对应的红外特征吸收峰。经过多次的试验及观察发现, 这些特征峰可以用于抗氧化剂 1010 的晶型结构判定。

3 结论

- (1) α , β 和 δ 三种晶型抗氧化剂 1010 的熔点分别为 120 ~ 125, 110 ~ 114 和 111 ~ 115 $^{\circ}\text{C}$ 。
- (2) 3 种晶型抗氧化剂 1010 在 1 500 ~ 500 cm^{-1} 指纹区有各自不同的红外光谱特征峰, 可用作不同晶型结构的判定依据。用红外光谱法

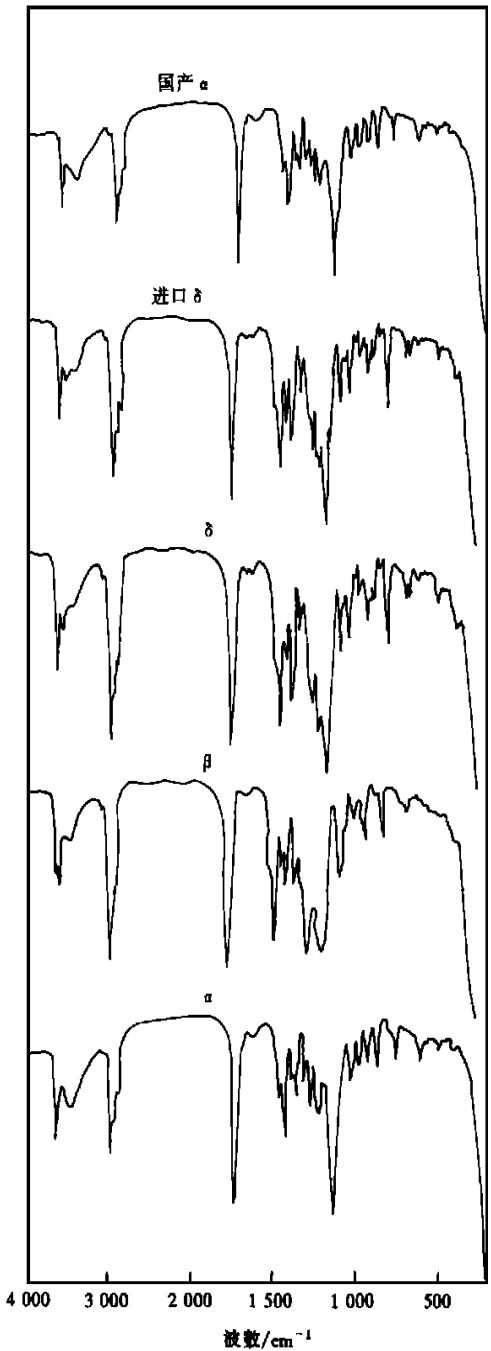


图 2 3 种晶型抗氧化剂 1010 的红外光谱图进行抗氧化剂 1010 的晶型判定快捷、准确。

参考文献:

- [1] 徐大潮. 抗氧化剂 1010 发展状况及其制法的技术进展(二)[J]. 弹性体, 1995, 5(4): 46-55.
- [2] Marutani Izumi, Fumihide, *et al.* Alpha crystal of tetrakis[3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxymethyl] methane which have good flow ability and method of produc-

ing same[J]. USA; US 5 117 040, 1992

[3] Narita, Tadatsugu, Marnuo, *et al* Crystallization for obtaining stable beta-crystal of tetrakis[3-(3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyloxymethyl] methane[P]. WO 89, 09, 202, 1989.

[4] 孙延喜, 常桂祖, 董柄利, 等. α -型抗氧剂 1010 及其结晶制备[J]. 石化技术与应用, 1999, 17(2): 145-146, 152

[5] 陈晓燕, 孙延喜. β -型抗氧剂 1010 及其结晶制备[J]. 弹性体, 2001, 11(2): 8-10.

[6] 孙延喜, 常桂祖, 魏玉德. δ -型抗氧剂 1010 及其结晶制备[J]. 弹性体, 2000, 10(2): 13-16.

收稿日期: 2001-06-24

橡胶小辞典 6 条

U 形橡胶密封 U-type rubber seal; U-packing 往复运动用橡胶密封的一种。断面为 U 形, 简称 U 形密封。分为橡胶型和夹布型两种, 一般夹布型 U 形密封往往和一个纯橡胶支撑环组合使用, 这类夹布 U 形密封主要用于液压缸的活塞杆和液压塞柱上, 介质为液压油、水和乳化油等。由于胶布具有良好的表面结构, 在金属表面滑动时可保持良好的润滑, 降低摩擦和磨损, 提高使用性能, 在低压下支撑环对唇部的预压而有良好的密封, 高压下有自封作用。其工作油压一般为 25 MPa, 最高压力界限为 35 MPa, 线速度为 $0.5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 使用温度为 $-30\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。纯胶型 U 形密封使用条件和 Y 形密封大体相同。

V 形橡胶密封 V-type rubber seal; V-packing 往复运动用橡胶密封的一种。截面为 V 形, 很少单独使用, 一般由带有夹布织物的压环、支撑环和数个 V 形密封环组合使用, 密封环的个数取决于密封压力大小。V 形密封环由胶布或纯橡胶模压而成, 胶料一般使用 NBR, 压环和支环一般用较硬的胶布压制, 支撑环也可用硬质塑料压制。V 形密封组合件主要用于重型设备的活塞杆、塞柱。此种密封组合件能提供很好的稳定性和较好的耐磨性, 并可防止密封环被挤入间隙, 即使在苛刻条件下, 如轴向或径向振动、突然的压力、温度变化等仍可提供最佳的密封效果。适用于液压油、水和乳化液等介质, 使用压力可达 40 MPa 以上, 表面线速度一般为 $0.5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 使用温度为 $-30\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

鼓形橡胶密封 rubber drum seal; double acting fluid seal 复合往复密封的一种。截面为鼓形, 又称活塞密封圈, 系为单向和双向动作的活塞而设计的。根据使用要求有不同的截面

结构, 但都是由 NBR 和胶布直接模压而制成的复合型弹性密封圈。使用时胶布须上两个塑料挡圈或 L 型衬套, 通过密封唇的过盈及对断面的压缩使唇紧压于被密封面而保证初始密封。这类密封特别适用于大型液压提升塞柱、稳定的液压缸等, 其允许工作压力高达 75 MPa, 线速度为 $0.5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

多唇往复橡胶密封 multiple lip reciprocating rubber seal 具有两个以上密封唇的复合橡胶密封件。根据使用条件有不同的截面结构。大多由 NBR 和带织物的胶布层组成, 两者可以直接模压成一体, 也可以分别模压、硫化后组合成密封体。密封面均带有多个密封唇和润滑油沟槽, 使其工作时密封唇表面保留少量润滑油, 起到减少摩擦和散热的作用。使用时密封的上、下一般有两个塑料挡圈, 以防止密封圈在高压下被挤入间隙。根据结构不同, 其工作压力一般为 20~40 MPa, 线速度为 $0.1\sim0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 可在液压油、水和乳化液中工作。

异形截面橡胶密封 special shape rubber seal 一般而言, 除圆形和矩形截面外, 其它形状截面的橡胶(或夹布)密封圈统称为异形密封, 如断面 Y 形、V 形、U 形、X 形、D 形、三角形、T 形的密封圈等。由于结构不同, 各有其特点, 可适用于不同的用途。如 X 形密封圈与 O 形圈相比, 截面有 4 个圆形突起, 与轴有两个接触面, 只需很小的压缩力就可起到密封作用, 且摩擦力小, 抗扭曲力强, 不易滑动; D 形圈抗啃伤性和自封性好; T 形密封圈可防扭伤, 配上挡环可抗高压挤出等。

橡胶垫片 rubber gasket 在金属法兰或其它连接部位两个静止表面之间起密封作用的薄片形橡胶制品统称橡胶垫片。可用模压法制造, 也可用硫化胶片冲制。可广泛用于各种机械设备, 起衬垫、密封、缓冲等作用。