



中华人民共和国国家标准

GB/T 8826—2019
代替 GB/T 8826—2011

橡胶防老剂 2,2,4-三甲基-1,2- 二氢化喹啉聚合物(TMQ)

Rubber antioxidant—Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ)

2019-08-30 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 8826—2011《橡胶防老剂 TMQ》。与 GB/T 8826—2011 相比,除编辑性修改外,主要技术内容变化如下:

- 增加了产品的分类(见第 3 章);
- 删除了产品等级划分(见表 1,2011 年版的表 1);
- 增加了高含量型的技术要求(见表 1);
- 增加了伯胺含量的技术指标及试验方法(见表 1 和 5.8)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位:中国石化集团南京化学工业有限公司、圣奥化学科技有限公司、科迈化工股份有限公司、山东斯迈尔化工科技有限公司、山东尚舜化工有限公司、河南省开仑化工有限责任公司。

本标准主要起草人:吕咏梅、杜建国、李玥、李锋伟、白春梅、王奎亮。

本标准于 1988 年首次发布,2003 年第一次修订,2011 年第二次修订,本次为第三次修订。

橡胶防老剂 2,2,4-三甲基-1,2- 二氢化喹啉聚合物(TMQ)

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

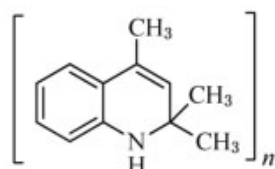
本标准规定了橡胶防老剂 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物(简称橡胶防老剂 TMQ)的分类、技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于由苯胺与丙酮在催化剂存在下缩聚而成的橡胶防老剂 TMQ。

化学名称:2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合物

分子式:(C₁₂H₁₃N)_n

结构式:



CAS RN:26780-96-1

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 11409—2008 橡胶防老剂、硫化促进剂试验方法

GB/T 26813 双光束紫外可见分光光度计

3 分类

橡胶防老剂 TMQ 根据二、三、四聚体总量分为两类:普通型和高含量型。

4 技术要求

橡胶防老剂 TMQ 的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 橡胶防老剂 TMQ 技术要求

项 目	指标		试验方法
	普通型	高含量型	
(1) 外观	琥珀色至浅棕色片状或粒状		5.2
(2) 软化点/℃	80~100	80~100	5.3
(3) 加热减量(55℃±2℃)/% ≤	0.30	0.30	5.4
(4) 灰分(750℃±25℃)/% ≤	0.30	0.30	5.5
(5) 乙醇不溶物含量/% ≤	0.20	0.20	5.6
(6) 异丙基二苯胺含量 [*] /% ≤	1.0	0.5	5.7
(7) 二、三、四聚体总量 [*] /% ≥	40	70	5.7
(8) 伯胺含量/% ≤	—	1.0	5.8
[*] 普通型中为根据用户要求检验项目。			

5 试验方法

5.1 一般规定

除非另有说明,分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。

本标准中试验数据的表示方法和修约规则应符合 GB/T 8170—2008 中 4.3.3 修约值比较法的有关规定。

5.2 外观的测定

在自然光线下目测。

5.3 软化点的测定

按 GB/T 11409—2008 中 3.3 的规定进行测定。

两个平行测定值的绝对差值不大于 2℃,取其算术平均值作为测定结果。

5.4 加热减量的测定

按 GB/T 11409—2008 中 3.4 的规定进行测定。电热恒温干燥箱的温度控制在 55℃±2℃,加热时间 3 h。

两个平行测定值的绝对差值不大于 0.04%,取其算术平均值作为测定结果。

5.5 灰分的测定

按 GB/T 11409—2008 中 3.7 的规定进行。高温炉的温度控制在 750℃±25℃,样品量约 2 g,精确至 0.000 1 g,灼烧时间 2 h。

5.6 乙醇不溶物含量的测定

5.6.1 试剂

无水乙醇[64-17-5]。

5.6.2 仪器设备

5.6.2.1 砂芯坩埚:G4。

5.6.2.2 电热恒温鼓风干燥箱。

5.6.2.3 真空泵。

5.6.3 分析步骤

称取研细的样品约 5 g,精确至 0.000 1 g,置于烧杯中,加入 25 mL 无水乙醇,在室温下慢慢搅拌使样品充分溶解,然后用预先在 70 ℃±2 ℃下质量恒定的砂芯坩埚抽真空过滤,用大约 60 mL 的无水乙醇分三次洗涤烧杯和砂芯坩埚。将洗涤后的砂芯坩埚(此时砂芯坩埚壁应无可见残渣)置于 70 ℃±2 ℃的电热恒温鼓风干燥箱中干燥 1 h,取出,在干燥器中冷却 30 min,称量,精确至 0.000 1 g。

5.6.4 结果计算

乙醇不溶物的含量以质量分数 w_1 表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——砂芯坩埚和乙醇不溶物质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——砂芯坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

5.6.5 允许差

两个平行测定值的绝对差值不大于 0.04%,取其算术平均值作为测定结果。

5.7 异丙基二苯胺含量及二、三、四聚体总量的测定

5.7.1 试剂

5.7.1.1 乙腈[75-05-8]:色谱纯。

5.7.1.2 四丁基溴化铵[1643-19-2]:质量分数大于 99%。

5.7.1.3 水:经 0.45 μm 滤膜过滤。

5.7.2 仪器设备

5.7.2.1 液相色谱仪:带梯度洗脱装置。

5.7.2.2 色谱柱:固定相为 C18,粒径 5 μm,长为 150 mm,内径为 4.6 mm,或相等柱效的色谱柱。

5.7.2.3 检测器:紫外分光检测器或具有同等性能的分光检测器。

5.7.2.4 微量注射器:50 μL。

5.7.2.5 色谱工作站。

5.7.3 流动相制备

5.7.3.1 流动相 A:乙腈,通过 0.45 μm 的滤膜过滤,使用前脱气。

5.7.3.2 流动相 B:四丁基溴化铵溶液:0.20 g/L,通过 0.45 μm 的滤膜过滤,使用前脱气。

5.7.4 色谱分析条件

色谱操作条件见表 2、表 3。

表 2 液相色谱操作条件

项目	操作条件
柱温/℃	35
检测波长/nm	254
流速/(mL/min)	1.0
进样体积/ μ L	20
定量方法	面积归一化法,最小峰面积的数值应为所有峰峰面积数值之和的万分之一
注:此系典型操作参数,可根据不同仪器特点、环境条件,对给定操作参数作适当调整。	

表 3 流动相梯度要求

时间/min	A 的体积分数/%	B 的体积分数/%
0	50	50
50	100	0
60	100	0

5.7.5 样品的测定

称取研细的样品 0.01 g,精确至 0.000 1 g,置于洁净干燥的 10 mL 容量瓶中,用 8 mL 乙腈溶解并用水稀释至刻度,待仪器各项操作条件稳定后,用微量注射器吸取样品溶液 20 μ L 注入进样阀中,待出峰完毕后,用色谱工作站进行结果处理。

5.7.6 结果计算

5.7.6.1 异丙基二苯胺含量的计算

异丙基二苯胺的含量以质量分数 w_1 表示,按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{A}{\sum A_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A ——异丙基二苯胺峰面积的数值;

$\sum A_i$ ——各组分峰面积数值之和的数值。

5.7.6.2 二、三、四聚体总量的计算

5.7.6.2.1 二聚体、三聚体、四聚体的含量以质量分数 w_j 表示,按式(3)计算:

$$w_j = \frac{A_j}{\sum A_i} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_j ——二聚体、三聚体、四聚体峰面积的数值;

$\sum A_i$ ——各组分峰面积数值之和的数值。

5.7.6.2.2 二、三、四聚体总量以质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$W_3 = W_{二聚体} + W_{三聚体} + W_{四聚体} \dots\dots\dots (4)$$

式中：
 $W_{二聚体}$ ——橡胶防老剂 TMQ 二聚体含量的数值，%；
 $W_{三聚体}$ ——橡胶防老剂 TMQ 三聚体含量的数值，%；
 $W_{四聚体}$ ——橡胶防老剂 TMQ 四聚体含量的数值，%。

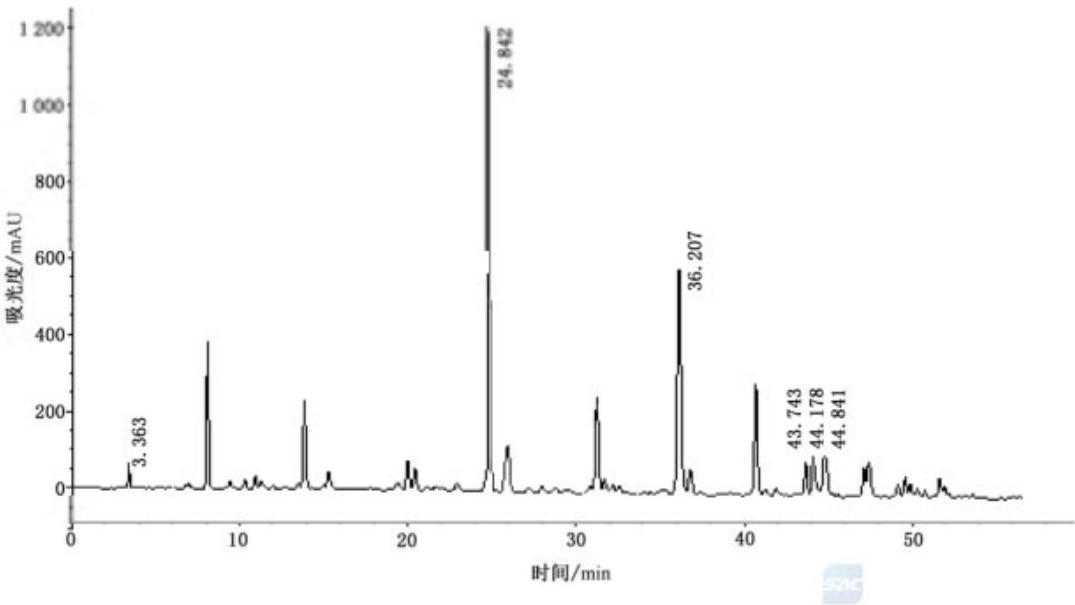
5.7.7 允许差

异丙基二苯胺含量两个平行测定值的绝对差值不大于 0.10%，取其算术平均值作为测定结果。
二、三、四聚体含量两个平行测定值的绝对差值不大于 1.0%，取其算术平均值作为测定结果。

5.7.8 典型色谱图

5.7.8.1 橡胶防老剂 TMQ 普通型样品分析典型色谱图

橡胶防老剂 TMQ 普通型样品分析典型色谱图见图 1。

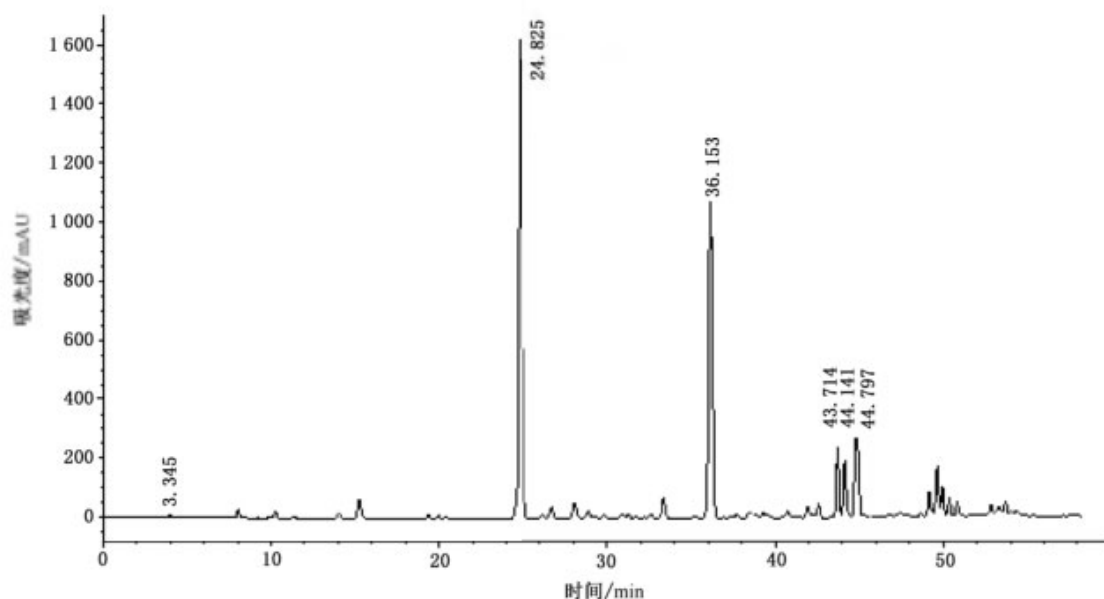


说明：
3.363 min —— 异丙基二苯胺；
24.842 min —— 二聚体；
36.207 min —— 三聚体；
43.743 min, 44.178 min, 44.841 min —— 四聚体。

图 1 橡胶防老剂 TMQ 普通型样品分析典型色谱图

5.7.8.2 橡胶防老剂 TMQ 高含量型样品分析典型色谱图

橡胶防老剂 TMQ 高含量型样品分析典型色谱图见图 2。



说明:

3.345 min — 异丙基二苯胺;
 24.825 min — 二聚体;
 36.153 min — 三聚体;
 43.714 min, 44.141 min, 44.797 min — 四聚体。

图 2 橡胶防老剂 TMQ 高含量型样品分析典型色谱图

5.8 伯胺含量的测定

5.8.1 原理

芳香伯胺与 4-二甲氨基苯甲醛在盐酸溶液中发生显色反应生成 *N*-芳基亚胺, 利用紫外-可见分光光度计在最大吸收波长 437 nm 处测定 *N*-芳基亚胺的吸光度, 然后通过使用苯胺标准比色溶液建立的校准曲线定量测定伯胺含量。

5.8.2 试剂和材料

5.8.2.1 4-二甲氨基苯甲醛(简称 DMAB)[100-10-7]。

5.8.2.2 三氯甲烷[67-66-3]。

5.8.2.3 甲醇[67-56-1]。

5.8.2.4 苯胺[62-53-3]。

5.8.2.5 盐酸[7647-01-0]。

5.8.2.6 盐酸溶液(2 mol/L): 量取 167 mL 盐酸, 用水稀释至 1 000 mL, 混匀。

5.8.2.7 DMAB 溶液(10 g/L): 称取 5 g DMAB, 精确至 0.000 1 g, 用 250 mL 盐酸溶液溶解后转移至 500 mL 的棕色容量瓶中用甲醇稀释至刻度。

5.8.2.8 苯胺标准储备液: 称取 0.1 g 的苯胺, 精确至 0.000 1 g, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 30 mL 的盐酸溶液溶解, 然后用甲醇稀释至刻度。

5.8.2.9 滤纸。

5.8.3 仪器设备

5.8.3.1 紫外-可见分光光度计:波长范围:200 nm~900 nm,吸光度范围:最大 2.0。仪器应符合 GB/T 26813 的规定。

5.8.3.2 比色皿:10 mm。

5.8.3.3 分液漏斗:250 mL,带聚四氟乙烯塞子。

5.8.3.4 棕色容量瓶:100 mL 和 500 mL。

5.8.4 苯胺标准比色溶液的制备

按表 4 中的规定精确移取苯胺标准储备液置于 100 mL 容量瓶中,并按规定准确加入相应的盐酸和 DMAB 溶液,随后加入甲醇接近刻度,轻轻摇晃容量瓶,待溶液冷却到室温后用甲醇稀释到刻度。静置 30 min,此溶液作为苯胺标准比色溶液。

表 4 苯胺标准比色溶液

编号	苯胺标准储备液量/mL	对应的苯胺的质量/g	盐酸溶液量/mL	DMAB 溶液量/mL	甲醇溶液量/mL	总体积/mL
1	1.00	0.001	39	20	40	100
2	2.00	0.002	38	20	40	100
3	3.00	0.003	37	20	40	100
4	4.00	0.004	36	20	40	100
5	5.00	0.005	35	20	40	100
注:依据实测样品中伯胺含量,苯胺标准储备液的移取量可适当调整,盐酸溶液量进行相对应调整。						

5.8.5 苯胺标准比色溶液吸光度的测定

用甲醇作参比液,在波长 437 nm 处依次测定 1 号至 5 号苯胺标准比色溶液的吸光度值。

5.8.6 校准曲线的绘制

以苯胺含量为横坐标,与其对应的吸光度值为纵坐标绘制标准曲线。

5.8.7 样品的测定

5.8.7.1 样品储备液的制备

称取 1 g 样品,精确至 0.000 1 g,用 50 mL 三氯甲烷溶解,然后转移至 250 mL 具塞分液漏斗中。随后在分液漏斗中加入 50 mL 的盐酸溶液,并用力震荡 2 min。待静置分层后,下层的有机相(三氯甲烷相)弃之不用。上层盐酸相通过滤纸过滤到 50 mL 具塞磨口瓶中备用。

5.8.7.2 测试溶液的制备

在 100 mL 容量瓶中加入 20 mL 的 DMAB 溶液和 20 mL 盐酸溶液,加入 5 mL 样品储备液,随后加入甲醇接近刻度,轻轻摇晃容量瓶,待溶液冷却到室温后用甲醇稀释到刻度。静置 30 min。

5.8.7.3 样品吸光度的测定

以甲醇作参比液,用紫外-可见分光光度计在波长 437 nm 处测定测试溶液的吸光度值。

注：如果样品溶液的吸光度大于 1.5，可适当减少移取样品溶液的量或减少样品的称样量。

5.8.8 结果计算

伯胺含量以质量分数 w_4 表示，按式(5)计算：

$$w_4 = \frac{m_4}{m_5 \times \frac{V}{50}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

m_4 ——在标准曲线上根据样品吸光度值对应的苯胺含量的数值，单位为克(g)；

m_5 ——样品质量的数值，单位为克(g)；

V ——吸取的样品储备液体积的数值，单位为毫升(mL)；

50——样品储备液制备时使用盐酸溶液体积的数值，单位为毫升(mL)。

5.8.9 允许差

两个平行测定值的绝对差值不得大于 0.1%，取其算术平均值作为测定结果。

6 检验规则

6.1 出厂检验

表 1 中规定的第(1)项～第(5)项为橡胶防老剂 TMQ 普通型的出厂检验项目。表 1 中规定的全部项目为橡胶防老剂 TMQ 高含量型的出厂检验项目。

6.2 组批规则

本产品以同一生产周期生产的均匀产品为一批。

6.3 采样

以批为单位采样，按 GB/T 6679 的规定进行。采样总量不少于 500 g，分别装于清洁、干燥的两个容器中，贴上标签，注明：生产厂名称、产品名称、型号、批号、采样日期和采样人等，一个用于出厂检验，另一个保存以备复查。

6.4 合格判定

橡胶防老剂 TMQ 普通型出厂检验结果全部符合表 1 中的第(1)项～第(5)项要求时，判定该批产品合格。该批产品检验结果若有一项指标不符合表 1 中的第(1)项～第(5)项要求时，应重新从同批次产品两倍量的包装件中采样进行全项目复检，复检结果即使只有一项指标不符合表 1 中的第(1)项～第(5)项要求，则也应判定该批产品不合格。

橡胶防老剂 TMQ 高含量型出厂检验结果全部符合表 1 的要求时，判定该批产品合格。该批产品检验结果若有一项指标不符合表 1 的要求时，应重新从同批次产品两倍量的包装件中采样进行全项目复检，复检结果即使只有一项指标不符合表 1 的要求，也判定该批产品不合格。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

本产品的外包装上应有清晰、牢固的标志，内容包括：生产企业名称、地址、产品名称、型号、批号、净

含量、生产日期、本标准编号。并按 GB/T 191—2008 的规定,标明“禁用手钩”“怕雨”。

7.2 包装

本产品用内衬塑料袋的编织袋或纸塑复合袋包装,每袋净含量 25 kg。也可以根据用户要求采用其他包装形式。

每批出厂产品都应附有一定格式的质量证明书,其内容包括:产品名称、标准号、型号、生产厂名称、批号、生产日期以及 6.1 规定检验项目的检验数据等。

7.3 运输

本产品运输过程中应防雨、防晒,搬运时轻装轻卸,防止撞击。

7.4 贮存

本产品应贮存在阴凉、干燥、通风良好的地方,避免阳光直射。在规定的运输、贮存条件下,自生产之日起贮存期为 24 个月。
