

ICS 83.040.20
G 70



中华人民共和国国家标准

GB/T 20646—2006

橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂 试验方法

Rubber compounding ingredients—
p-Phenylenediamine (PPD) antioxidants—Test methods

(ISO 11236:2000, MOD)

2006-09-01 发布

2007-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准修改采用 ISO 11236:2000《橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂 试验方法》。

本标准根据 ISO 11236:2000 重新起草。在附录 A 中列出了本标准章条编号与 ISO 11236:2000 章条编号的对照一览表。

考虑到我国国情,在采用 ISO 11236:2000 时,本标准做了一些修改。在附录 B 中列出了技术性差异及其原因一览表。

为便于使用,对于 ISO 11236:2000 本标准还做了下列编辑性修改:

- a) “本国际标准”一词改为“本标准”;
- b) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- c) 删除 ISO 11236 的前言;
- d) 增加资料性附录 C。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会化学助剂分技术委员会归口。

本标准负责起草单位:中国石化集团南京化工厂、山西省化工研究所。

本标准参加起草单位:山东圣奥化工股份有限公司。

本标准主要起草人:钱迎春、白润玲、杜建国。

橡胶配合剂 对苯二胺(PPD)防老剂 试验方法

警告：使用本标准的人员应熟悉实验室操作规程，本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题，制定相应的安全和健康制度并确保符合国家法规是使用者的责任。

1 范围

本标准规定了测定对苯二胺(PPD)类橡胶防老剂纯度、挥发分、灰分的试验方法。
本标准适用于对苯二胺(PPD)类橡胶防老剂的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

3 缩略语

下列缩略语适用于本标准。

PPD——对苯二胺；

防老剂 3100——N,N'-二苯基对苯二胺、N,N'-二甲苯基对苯二胺、N-苯基-N'-甲基对苯二胺的混合物；

防老剂 4010NA——N-异丙基-N'-苯基对苯二胺；

防老剂 4020——N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺；

防老剂 44PD——N,N'-二仲丁基对苯二胺。

4 用途和分类

对苯二胺(PPD)类橡胶防老剂，可作为主要添加剂用于轮胎和其他机械橡胶制品中，对臭氧具有防护作用，可提高抗疲劳断裂性能，也可作为其他用途的防老剂。

对苯二胺(PPD)类橡胶防老剂一般分为三类，分别是被二烷基取代、烷基-芳基取代和二芳基取代的产品。它们都可以赋予橡胶制品以抗臭氧的性能。

5 采样

按照 GB/T 6678 的规定进行采样。为确保试料有代表性，至少要从混合均匀的 250 g 试样中提取试料。

6 试验方法

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

6.1 纯度的测定

6.1.1 试样的制备

为保证试样的均匀，在称量出测试试样前，在研钵中将固体抽检试样研碎。当存在液态试样的情况

下,会出现部分晶体造成分凝现象,称样前将抽检试样放在 50℃~60℃ 的炉上。

6.1.2 气相色谱法(GC)

6.1.2.1 试剂

二氯甲烷[75-09-2]。

6.1.2.2 仪器

- a) 气相色谱仪:仪器灵敏度及稳定性应符合 GB/T 9722 的规定。
- b) 检测器:氢火焰离子化检测器。
- c) 色谱柱:毛细管色谱柱,固定相为 SE-54、SE-30 或其他相似的固定液。
- d) 注射器:微量注射器。

6.1.2.3 色谱操作条件

色谱操作条件如表 1 所示。根据不同仪器,选取其最佳操作条件。

表 1 气相色谱操作条件

柱子尺寸,长度×内径×膜厚		30 m×0.32 mm×1 μm
载气		氮气或氦气
载气流量/(mL/min)		1.9
检测器温度/℃		300
汽化室温度/℃		300
燃烧气(氧气)流量/(mL/min)		30
助燃气(空气)流量/(mL/min)		300
补偿气		氮气
补偿气流量/(mL/min)		29
分流比		30:1
升温程序	初始柱温/℃	80
	保持时间/min	0
	升温速率/(℃/min)	8
	最终温度/℃	300
	终温保持时间/min	20
定量方法		面积归一法
测试样品浓度/(g/L)		10~12

6.1.2.4 分析步骤

称取对苯二胺类防老剂试料 0.10 g~0.12 g 于 10 mL 清洁、干燥的容量瓶中,用二氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

启动仪器,待仪器各项操作条件稳定后,进样 1 μL,出峰完毕后,由数据处理机或工作站测量各组分的峰面积,并给出对苯二胺类防老剂的面积百分比,或进行下列结果计算。

6.1.2.5 结果计算

对苯二胺类防老剂的纯度 X_1 ,数值以 % 表示,按公式(1)计算:

$$X_1 = \frac{A_c}{A_T} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:
 A_c ——对苯二胺类防老剂的峰面积的数值;
 A_T ——除溶剂外总的峰面积的数值。

6.1.2.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果,两次平行测定结果的差值不大于0.3%。

6.1.2.7 色谱图

样品分析色谱图示例分别见图1、图2、图3、图4。

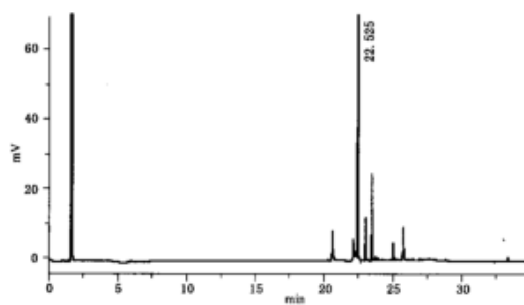


图1 防老剂4010NA的色谱图

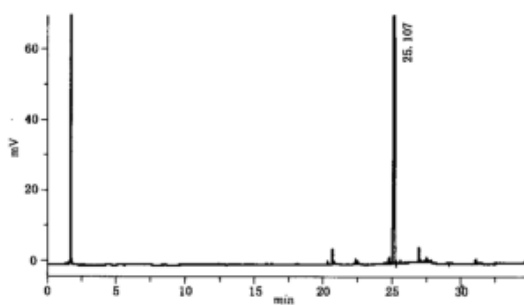


图2 防老剂4020的色谱图

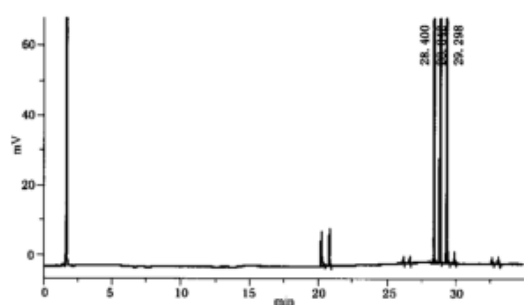


图3 防老剂3100的色谱图

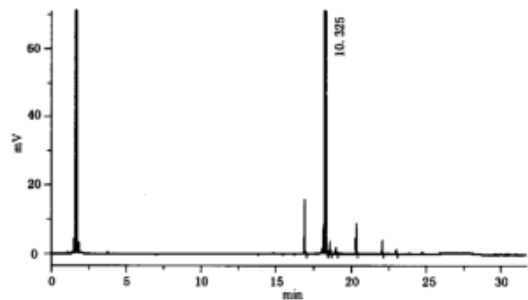


图 4 防老剂 44PD 的色谱图

- 6.1.3 高效液相色谱法 (HPLC)
- 6.1.3.1 试剂
- a) 甲醇[67-56-1]: 色谱纯。
 - b) 乙酸钠[127-09-3]。
 - c) 对苯二胺类防老剂标样: 防老剂 4010NA、防老剂 4020 的提纯方法参见附录 C。
 - d) 水: 经过 0.45 μm 孔径过滤膜过滤的水。
- 6.1.3.2 仪器
- a) 高效液相色谱仪。
 - b) 检测器: 紫外检测器。
 - c) 色谱柱: C18, 5 μm, φ 4.6 mm×150 mm。
 - d) 注射器: 50 μL 微量注射器。
- 6.1.3.3 色谱操作条件
- 液相色谱操作条件如表 2 所示。

表 2 液相色谱操作条件

流动相流量/(mL/min)	1
进样量/(μL)	20
检测器波长/nm	254
柱温/℃	40
测试样品浓度/(g/L)	1
定量方法	峰面积外标法
流动相	不同的样品采用不同比例的流动相。如: 防老剂 4010NA: 甲醇+水=78+22, 含乙酸钠 0.4 g/L。 防老剂 4020: 甲醇+水=70+30, 含乙酸钠 0.4 g/L。

- 6.1.3.4 标样的配制
- 将对苯二胺防老剂标样在研钵中研均, 称取约 0.25 g (精确至 0.1 mg) 于 25 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解, 必要时可用超声波助溶。用移液管吸取 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度。
- 6.1.3.5 分析步骤
- 将对苯二胺防老剂样品在研钵中研均, 称取约 0.25 g (精确至 0.1 mg) 于 25 mL 容量瓶中, 用甲醇溶解, 必要时可用超声波助溶。用移液管吸取 1.00 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度为样品。

在给定的色谱条件下,待基线稳定后,按标样、样品、样品、标样的次序进样,以面积单点外标法定量,求出对苯二胺防老剂的纯度。

6.1.3.6 结果计算

对苯二胺类防老剂的纯度 X_2 ,数值以%表示,按公式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_s A_i}{A_s m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_s ——标样中对苯二胺防老剂的质量的数值,单位为克(g);

A_i ——试样中对苯二胺防老剂的峰面积的数值;

A_s ——标样中对苯二胺防老剂的峰面积的数值;

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

6.1.3.7 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果,两次平行测定结果的差值不大于0.2%。

6.1.3.8 色谱图

样品分析色谱图示例分别见图5、图6。

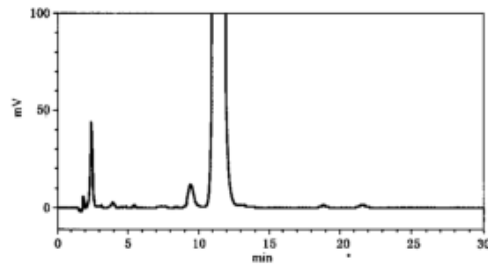


图5 防老剂4010NA的液相色谱图

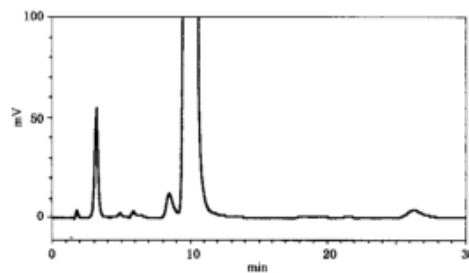


图6 防老剂4020的液相色谱图

6.2 灰分的测定

6.2.1 原理

将已知质量的样品加热至有机物挥发或分解,然后在马弗炉中灼烧剩余的碳化物质。残余灰分的量以质量百分数表示。

6.2.2 仪器

- a) 马弗炉：能调节温度到 $(500\sim 800)^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$ 。
- b) 瓷坩埚：容量 30 mL。
- c) 钢制坩埚钳。
- d) 隔热手套。
- e) 干燥器：内盛变色硅胶。

6.2.3 分析步骤

于 $750^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中加热坩埚 30 min。

将坩埚转移至干燥器中，让其冷却至室温，称量，质量为 m_1 （精确至 0.1 mg）。

称取 2 g 试料放入坩埚中，称量，质量为 m_2 （精确至 0.1 mg），在电炉上小心加热，至所有挥发物及可分解物被除去（气体可燃烧），残余物被炭化。

将坩埚放入马弗炉中于 $750^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h。

将含有灰分的坩埚小心地移入干燥器中，冷却至室温，再次称量，质量为 m_3 （精确至 0.1 mg）。

6.2.4 结果计算

对苯二胺类防老剂的灰分 X_3 ，数值以%表示，按公式(3)计算：

$$X_3 = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——坩埚的质量的数值，单位为克(g)；

m_2 ——坩埚与试样的质量的数值，单位为克(g)；

m_3 ——坩埚与灰分的质量的数值，单位为克(g)。

6.2.5 允许差

两次平行测定结果之差不大于 0.04%，取其算术平均值作为测定结果。

6.3 挥发分的测定

6.3.1 原理

将试料称量后于一定温度的烘箱中加热再称量。得出的质量差为挥发分的含量。

6.3.2 仪器

- a) 称量瓶：50×30 mm。
- b) 空气-循环烘箱。
- c) 干燥器：内盛变色硅胶。

6.3.3 分析步骤

根据不同样品的特性，选择烘箱的温度。将称量瓶（打开盖子）在烘箱中干燥 30 min，然后取出瓶和盖放于干燥器中，让其冷却至室温。称量，质量为 m_4 （精确至 0.1 mg）。

称取 5 g 试料放于称量瓶中，称量，质量为 m_5 （精确至 0.1 mg）。

把装有试料的称量瓶（打开盖子）放在烘箱中，保持 3 h。

加热后，把瓶和盖移入干燥器中，让其冷却至室温，再次称量瓶和盖的质量，质量为 m_6 （精确至 0.1 mg）。

6.3.4 结果计算

对苯二胺类防老剂的挥发分 X_4 ，数值以%表示，按公式(4)计算：

$$X_4 = \frac{m_5 - m_6}{m_5 - m_4} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——称量瓶和盖子的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——称量瓶、盖和试样加热前的质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——称量瓶、盖和试样加热后的质量的数值,单位为克(g)。

6.3.5 允许差

两次平行测定结果之差不大于0.04%,取其算术平均值作为测定结果。

附 录 A
(资料性附录)

本标准章条编号与 ISO 11236:2000 章条编号对照

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ISO 11236:2000 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准章条编号与 ISO 11236:2000 章条编号对照

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
—	3
3	4
4	5
5	6
—	7.1
—	7.2
6.1.1	7.5.1
—	7.4
6.1.2.2	7.3 的部分内容
—	7.5.2
6.1.2.3	7.5.3.1
6.1.2.4	7.5.3.2~7.5.3.5
6.1.2.5	7.6
6.1.2.6	—
6.1.2.7	7.5.3.6
—	7.7,7.8
—	8.1
6.1.3.1	8.3
6.1.3.2	8.2
6.1.3.3	8.4.1
6.1.3.4	8.4.3
6.1.3.5	8.4.2 的部分内容,8.4.5 的部分内容
6.1.3.6	8.5
—	8.6,8.7
6.1.3.7	—
6.1.3.8	—
6.2	9
6.2.1	9.1
6.2.2	9.2
6.2.3	9.3

表 A.1 (续)

本标准章条编号	对应的国际标准章条编号
6.2.4	9.4
6.2.5	—
—	9.5、9.6
6.3	10
6.3.1	10.1
6.3.2	10.2
6.3.3	10.4
6.3.4	10.5
—	10.6、10.7
6.3.5	—
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	—

注：表中的章条以外的本标准其他章条编号与 ISO 11236:2000 其他章条编号均相同且内容相对应。

附录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 11236:2000 技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 11236:2000 的技术性差异及其原因的一览表。

表 B.1 本标准与 ISO 11236:2000 的技术性差异及其原因

本标准的条款编号	技术性差异	原因
1	删除了 ISO 11236:2000 的第 1 章 范围 的分类	分类放在第 4 章
2	引用了我国相关的国家标准,而非国际标准	更适合我国国情,这些标准有采用国际标准的
3	将 ISO 11236:2000 的第 4 章 缩略语做了相应的变动	主要是我国生产的产品,且使用通用的商品名称
—	删除 ISO 11236:2000 的第 3 章 术语及定义	术语和定义已广为人知,本标准不再重复此内容
5	采样执行的标准不同。 重复测定即为每项指标试验方法的允许差	适合我国实际操作情况。 符合我国的实际检测情况
6.1	将 ISO 11236:2000 的第 7 章~第 9 章编为本标准的第 6 章	标准的章节更合理
6.1.1	删除 ISO 11236:2000 中的 7.1 综述 删除 ISO 11236:2000 中的 7.2 干扰、 7.3.1 的方法 A、7.3.2 的方法 A、7.4 校正及 标准曲线、7.5.2 方法 A 删除 ISO 11236:2000 中的表 1 内色谱柱 2 的内容。 修改 ISO 11236:2000 中的表 1 内色谱柱 1 的操作条件。 删除 ISO 11236:2000 中的 7.7 精密度和 误差、7.8 试验报告	7.1 的内容已广为人知。 方法 A 分离效果欠佳,本标准仅引用了方法 B。 因其分离效果不如色谱柱 1 好。 根据试验验证情况对一些操作条件进行了优化。(1) 载气用氮气或氦气代替价格昂贵的氩气。(2) 载气的不同,则灵敏度改变,所以载气的流速和线速度改变。(3) 由于仪器条件和操作环境的限制,分流比、升温程序有所改变等。 用允许差判断结果的准确性符合我国的实际检测情况
6.1.2	修改 ISO 11236 第 8 章“高效液相色谱法 测定样品纯度”中的一些色谱操作条件,为本 标准表 2。 删除 ISO 11236:2000 中的 8.4.5.3 计算灵 敏度因素、8.6 精密度和误差、8.7 试验报告	根据试验验证情况对一些操作条件进行优化。(1) 使用甲醇替代毒性大、价格高的乙腈。(2) 根据溶剂强度选择流动相比。(3) 用乙酸铵作基盐,可使分离度和稳定性优于乙醇胺。(4) 检测波长在 254 nm 条件下,基线噪声小,样品组分有足够的灵敏度。 用允许差判断结果的准确性符合我国的实际检测情况

表 B.1 (续)

本标准的章条编号	技术性差异	原 因
6.2	删除 ISO 11236:2000 中的 9.5 精密度和误差、9.6 试验报告	用允许差判断结果的准确性符合我国的实际检测情况
6.3	删除 ISO 11236:2000 中的 10.6 精密度和误差、10.7 试验报告	用允许差判断结果的准确性符合我国的实际检测情况

附 录 C

(资料性附录)

防老剂 4010NA 和防老剂 4020 标样的制备

在带搅拌器、温度计、回流冷凝器的 500 mL 四口瓶中加入 200 mL 石油醚(沸程 60℃~90℃),搅拌下加入工业品防老剂 4010NA 或防老剂 4020 约 50 g,然后升温(防老剂 4010NA 为 60℃左右,防老剂 4020 为 40℃左右),搅拌至全部溶解,再维持 1 h,自然冷却至 20℃,过滤,防老剂 4010NA 于 60℃干燥至恒量,防老剂 4020 于 40℃干燥至恒量。防老剂 4020 一次精制含量可达到 99%以上,防老剂 4010NA 二次重结晶含量可达到 99%以上。结晶过程中注意搅拌速度要慢。
