

ICS 71.100.40
G 71
备案号:13206—2004

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3712—2003

抗氧剂 168

Antioxidant 168

2004-01-09 发布

2004-05-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准是在收集国内外有关抗氧剂 168 信息及企业标准的基础上制定的。质量指标达到国外同类产品质量水平。测试方法与国际通用方法相一致。

本标准的附录 A 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：宁波金海雅宝化工有限公司。

本标准参加起草单位：天津市力生化工厂、江苏汉光实业股份有限公司、天津市晨光化工有限公司、山东省临沂市三丰化工有限公司、营口市风光精细化工厂。

本标准主要起草人：安长有、吴国华、陈志东、周兴荣。

引 言

抗氧剂 168 是一种辅助抗氧剂,常与抗氧剂 1010、1076 等酚类抗氧剂复合使用,具有较好的协同效果,能提高聚烯烃热加工性能,广泛应用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、ABS 树脂等高分子材料中。

因目前我国抗氧剂 168 企业标准参差不齐,急待制定统一的标准予以规范。

根据国内外抗氧剂 168 生产企业及用户的产品规格要求,结合我国现行基础、方法标准,并经试验验证而制定本标准。

抗氧剂 168

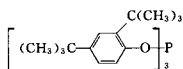
1 范围

本标准规定了亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯(简称抗氧剂 168)的要求,试验方法,检验规则,标志、包装、运输及贮存。

本标准适用于以 2,4-二叔丁基苯酚与三氯化磷合成法制得的抗氧剂 168。

分子式: $C_{42}H_{52}O_3P$

结构式:



相对分子质量:646.94(按 1999 年国际相对原子质量)

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 617 化学试剂 熔点范围测定通用方法

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

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

GB/T 8170 数值修约规则

GB/T 9721—1988 化学试剂 分子吸收分光光度法通则(紫外和可见光部分)

3 要求

抗氧剂 168 应符合表 1 所示的技术要求。

表 1 抗氧剂 168 的技术要求

项 目		指 标
外观		白色粉末或颗粒
熔点范围,℃		183.0~187.0
挥发分,%		≤ 0.30
溶解性		清澈
透光率	425 nm,%	≥ 98.0
	500 nm,%	≥ 98.0
酸值(以 KOH 计),mg/g		≤ 0.30
主含量,%		≥ 99.0
2,4-二叔丁基苯酚含量,%		≤ 0.20
抗水解性能(90℃水中,14 h)		合格

4 试验方法

本标准中除特殊注明外,所用试剂均为分析纯试剂。所用标准滴定溶液、制剂及制品均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。实验室用水应符合 GB/T 6682 三级水的规定。

本标准中试验数据的表示应符合 GB/T 1250 的规定,数值的修约应符合 GB/T 8170 的规定。

4.1 外观检查

称取(50±5) g 试料放在 30 cm×30 cm(大约)的白色滤纸上,然后轻轻摊成 20 cm×20 cm(大约)的面积,在自然光下目测颜色、形状。

4.2 熔点范围的测定

按 GB/T 617 的规定进行测定。

4.3 挥发分的测定

4.3.1 原理

利用产品主体与易挥发物之间挥发差异,在鼓风恒温干燥箱中烘至恒量,使试样主体与易挥发物得到分离,用天平称出挥发分的质量。

4.3.2 仪器

4.3.2.1 鼓风恒温干燥箱:可控制温度(105±2)℃。

4.3.2.2 分析天平:感量为 0.000 1 g。

4.3.2.3 干燥器:内装变色硅胶。

4.3.2.4 称量瓶:直径 40 mm,高 25 mm。

4.3.3 分析步骤

在已恒量的称量瓶中,称取试料 3.0 g~3.5 g(精确到 2 mg)置于烘箱中,经(105±2)℃烘 2 h 后,取出放在干燥器内冷却至室温(不得少于 30 min),称量,再烘干 30 min,按上述操作,取出称量瓶,冷却相同时间,称量,直至两次连续称量结果之差不大于 3 mg,取最后一次称量值。

4.3.4 结果计算

挥发分的质量分数 w_1 ,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——称量瓶及试样在干燥前质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——称量瓶及试样在干燥后质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——试料质量的数值,单位为克(g)。

4.3.5 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值,计算结果表示到小数点后两位。两次平行测定结果的差值不大于 0.02%。

4.4 溶解性的试验

4.4.1 试剂

甲苯[108—88—3]:经 0.45 μm 滤膜真空过滤。

4.4.2 仪器

4.4.2.1 具塞比色管:25 mL。

4.4.2.2 移液管:25 mL。

4.4.2.3 分析天平:感量为 0.001 g。

4.4.3 分析步骤

在室温下(20℃~25℃),称取 2.5 g(精确到 0.01 g)试料加入 25 mL 清洁干燥的具塞比色管中,再

准确吸入 25.0 mL 甲苯加至以上具塞比色管中,溶解后,观察其是否清澈。

4.5 透光率的测定

4.5.1 仪器

分光光度计:应符合 GB/T 9721—1988 中第 6 章的规定。

4.5.2 分析步骤

将溶解性试验后的溶液倒入 10 mm 比色皿中,置于分光光度计之内,以甲苯(4.4.1)作参比,在 425 nm 和 500 nm 波长下测量透光率,结果保留一位小数。

4.6 酸值的测定

4.6.1 试剂

4.6.1.1 甲苯[108—88—3]。

4.6.1.2 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液: $c(\text{KOH})=0.02 \text{ mol/L}$ 。

4.6.1.3 酚酞指示液:10 g/L。

4.6.2 仪器

4.6.2.1 三角烧瓶:250 mL。

4.6.2.2 滴定管:容量 10 mL,精度为 0.05 mL。

4.6.2.3 量筒:50 mL。

4.6.2.4 分析天平:感量为 0.01 g。

4.6.3 分析步骤

用量筒量取约 50 mL 甲苯于三角烧瓶中,加入 5 滴酚酞指示液,用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液滴定至粉红色,加入约 5 g 试料(精确到 0.05 g),溶解,用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液滴定至粉红色,记录第二次滴定消耗的体积数 V 。

4.6.4 结果计算

酸值以氢氧化钾(KOH)的质量分数 w_2 计,数值以毫克每克(mg/g)表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{VcM}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V ——滴定中消耗的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——氢氧化钾的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=56.109$)。

4.6.5 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值,计算结果表示到小数点后两位。两次平行测定结果的差值不大于 0.01 mg(KOH)/g。

4.7 主含量及 2,4-二叔丁基苯酚含量的测定

4.7.1 试剂

4.7.1.1 乙酸乙酯:色谱纯。

4.7.1.2 甲醇:色谱纯。

注:以上两试剂均需真空过滤,滤膜孔径为 0.45 μm 。

4.7.2 仪器

4.7.2.1 高效液相色谱仪:具有柱温控制箱及可调波长 UV 检测器。

4.7.2.2 记录系统:积分仪或色谱数据处理机。

4.7.2.3 微量注射器:50 μL 或自动进样器。

4.7.2.4 流动相过滤装置。

4.7.2.5 分析天平:感量为 0.000 1 g。

4.7.2.6 容量瓶:50 mL。

4.7.2.7 移液管:25 mL。

4.7.2.8 超声波清洗器。

4.7.3 色谱操作条件

色谱操作条件如表 2 规定。

表 2 色谱操作条件

色谱柱, μm	C18, 5
柱规格, mm	$\phi 4.60 \times 150$
柱材质	不锈钢
柱温, $^{\circ}\text{C}$	40
流速, mL/min	1.2
流动相	甲醇
检测波长, nm	275
进样量, μL	10
分析时间, min	16

4.7.4 分析步骤(校正面积归一法)

4.7.4.1 设定操作条件

按表 2 对色谱仪进行正确设置操作条件, 色谱在达到设定的操作条件并稳定, 即可开始进样测定。

4.7.4.2 标样、试料溶液的制备

标样溶液:称取 80 mg~100 mg(精确到 1 mg)抗氧剂 168 标样(抗氧剂 168 标样制作方法参见附录 A)或 2,4-二叔丁基苯酚标样于 50 mL 容量瓶中, 加入 25 mL 乙酸乙酯使标样溶解完全, 再加入甲醇至刻度, 摇匀, 超声脱气。

试料溶液:称取 80 mg~100 mg 试料(精确到 1 mg)于 50 mL 容量瓶中, 加入 25 mL 乙酸乙酯使试料溶解完全, 再加入甲醇至刻度, 摇匀, 超声脱气。

注:168 标样用多次提纯方法制得, 用面积归一法计算其主含量不得少于 99.9%, 用面积归一法含量减去挥发分即得标样纯度。2,4-二叔丁基苯酚标样纯度(GC)不得少于 99.9%。

4.7.4.3 校准

校正因子 f_i 按式(3)计算(不同仪器计算方法不同, 可用仪器自动计算):

$$f_i = \frac{M_i}{A_i} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

f_i ——标样组分中的校正因子, $10^{-2} \text{mg}/\text{mAU} \cdot \text{s}$;

M_i ——标样的质量的数值, 0.01 mg;

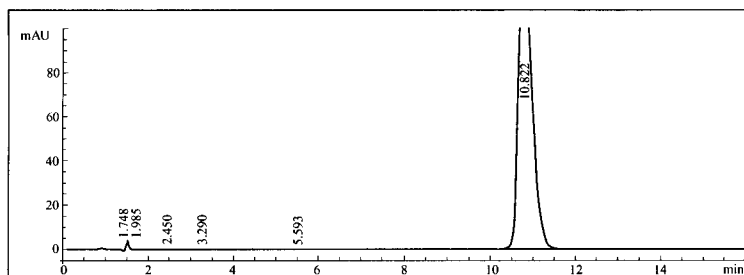
A_i ——标准溶液标样的峰面积, $\text{mAU} \cdot \text{s}$ 。

4.7.4.4 试料分析

用自动进样器自动进样, 或用 50 μL 微量注射器吸取约 50 μL 试样并注入带有 10 μL 定量管的色谱仪中。每一试样需重复测定两次。

4.7.4.5 典型色谱图

典型的色谱图见图 1。



1.748 min—2,4-二叔丁基苯酚; 10.822 min—抗氧剂 168

图 1 168 在 C18 柱上的典型色谱图

4.7.5 结果计算

以质量分数 w_i 表示的被测组分含量, 数值以 % 表示, 按式(4)计算:

$$w_i = \frac{f_s A_s}{\sum f_i A_i} \times 100 \quad (4)$$

式中:

A_s ——试料中被测组分的峰面积, $\text{mAU} \cdot \text{s}$;

A_i ——试料中各组分的峰面积, $\text{mAU} \cdot \text{s}$;

f_s ——试料中被测组分的校正因子, $\text{mg} \cdot \text{mAU}^{-1}$;

f_i ——试料中各组分的校正因子, $\text{mg} \cdot \text{mAU}^{-1}$ 。

注: 其他未知物的校正因子采用抗氧剂 168 的校正因子。

4.7.6 允许差

对于任一试料, 均需进行平行测定, 取算术平均值表示其分析结果, 主含量报告试验结果到一位小数, 2,4-二叔丁基苯酚报告试验结果到两位小数。

2,4-二叔丁基苯酚两次平行测定结果的平均相对偏差不大于 10%; 主含量两次平行测定结果的平均相对偏差不大于 0.2%。

4.8 抗水解性能的测试

4.8.1 仪器

4.8.1.1 天平: 感量 0.1 g。

4.8.1.2 pH 试纸: 1~14。

4.8.1.3 鼓风恒温干燥箱: 可控制温度 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

4.8.2 分析步骤

称取试料 (25 ± 0.2) g 放入 250 mL 量瓶中, 加入 100 mL 蒸馏水, 放入 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的鼓风恒温干燥箱内, 保持 14 h 后, 用清洁的玻璃棒沾取碘量瓶中的水, 将水珠滴在 pH 试纸上观察其 pH 值, 若 pH 值小于 4, 则视为水解。每一试样均需做平行测试。

注 1: 在加水后, 如试样沉在瓶底, 摇晃至试样浮于水上。

注 2: 试样部分水解时的状态: 试样与蒸馏水两相混合, 水呈浊状。

4.8.3 结果的表述

经 14 h 后, 不水解以“合格”表示, 水解以“不合格”表示。

5 检验规则

5.1 采样

按 GB/T 6679 规定进行采样、制样,所取样品总量不得少于 500 g。

5.2 检验分类

表 1 规定的全部项目为出厂检验项目。

5.3 生产厂检验

生产厂应保证每批出厂的抗氧剂 168 都符合本标准的要求。

5.4 复验

检验结果若有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装件中采样进行复验,若仍有一项指标不符合本标准要求,则整批产品不能验收。

6 标志、标签和包装

6.1 每个包装上都应附有清晰的标签,其内容包括产品名称、标准代号、生产厂名称、地址、净含量、生产日期、批号。

6.2 每个包装都应有耐久性标志,其内容包括产品名称、生产厂名称、详细地址、邮政编码及电话、贮运标志。

6.3 抗氧剂 168 用聚乙烯塑料薄膜袋为内包装,外包装用箱、袋、桶包装均可,必须封口,以免受潮。每箱(桶)净含量应符合标识标明值,允许偏差 $\pm 1\%$ 。但是,每批平均净含量不得低于标签标明值。

7 运输、贮存

7.1 运输过程中要轻装、轻卸,有防雨雪和曝晒措施。

7.2 产品应贮存于通风、阴凉、干燥的仓库内,并需下垫垫层,防止受潮。保质期为 12 个月。

附 录 A
(资料性附录)
抗氧剂 168 标样制作方法

A.1 总则

本附录给出了用工业抗氧剂 168 成品经多次结晶提纯制作抗氧剂 168 色谱用标样的参考方法。方法所用到的溶剂均为经 $0.5\ \mu\text{m}$ 的多孔膜过滤过的分析纯试剂,玻璃仪器必须是洁净干燥的。

A.2 试剂

A.2.1 无水乙醇[64—17—5]。

A.2.2 无水甲醇和无水乙醇溶剂;无水乙醇与无水甲醇[67—56—1]按 1+1 体积比混合。

A.2.3 石油醚[8032—32—4]。

A.3 仪器

A.3.1 玻璃棒。

A.3.2 烧杯;1 000 mL。

A.3.3 恒温水浴锅。

A.3.4 抽滤装置。

A.4 制作步骤

A.4.1 称取约 200 g 工业抗氧剂 168 成品,放入 1 000 mL 的烧杯中,加入 200 mL 的无水乙醇、300 mL 的石油醚,放入 80°C 的恒温水浴锅中,搅拌,溶解,待微沸后,立即用砂芯漏斗热过滤,用无水甲醇和无水乙醇溶剂 100 mL 洗涤。

A.4.2 将上述湿品按同样方法,进行多次结晶,直至含量达 99.95% 以上的抗氧剂 168 标样(面积归一法)。

A.4.3 样品经烘干后,检测其挥发分,用色谱获得的含量减去挥发分后为抗氧剂 168 标样实际含量,最后放入干净的玻璃瓶中,并注明名称、制作日期、含量,有效期为六个月。