



中华人民共和国国家标准

GB/T 28610—2020
代替 GB/T 28610—2012

甲基乙烯基硅橡胶

Methyl vinyl silicone rubber

2020-03-06 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局
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 28610—2012《甲基乙烯基硅橡胶》。与 GB/T 28610—2012 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 增加了部分规范性引用文件(见第 2 章);
- “分类”修改为“牌号”(见第 3 章,2012 年版第 3 章);
- 110 型甲基乙烯基硅橡胶增加牌号 MVQ 110-0 及其技术要求(见 4.1);
- 112 型甲基乙烯基硅橡胶增加牌号 MVQ 112-0 及其技术要求(见 4.2);
- 修改了相对黏均分子量和挥发分的技术指标(见第 4 章,2012 年版第 4 章);
- 相对黏均分子量测定增加门尼黏度仪法(见 5.1.2 和附录 B);
- 乙烯基链节摩尔分数测定增加近红外光谱法(见 5.2.2);
- 删除了分子量的测定(目视法)(见 2012 年版附录 E);
- 附录顺序进行了调整(本版的附录 C、附录 D、附录 E 分别对应 2012 年版附录 B、附录 C、附录 D)。

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:合盛硅业股份有限公司、江苏德威新材料股份有限公司、沈阳橡胶研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:聂长虹、罗焱、张丽本、孔波、罗称称、王姝、管丽娟、曾松华、冯海红。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 28610—2012。

甲基乙烯基硅橡胶

1 范围

本标准规定了甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)的牌号、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于以二甲基硅氧烷混合环体和甲基乙烯基环硅氧烷为主要原料,在四甲基二乙烯基二硅氧烷或甲基封头剂的封端作用下,经聚合反应得到的甲基乙烯基硅橡胶。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 1232.1—2016 未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第1部分:门尼黏度的测定
- GB/T 5577 合成橡胶牌号规范
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- 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
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 12804 实验室玻璃仪器 量筒
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 19188 天然生胶和合成生胶贮存指南
- GB/T 36691 甲基乙烯基硅橡胶 乙烯基含量的测定 近红外法

3 牌号

按 GB/T 5577 规定的原则,甲基乙烯基硅橡胶的牌号按顺序用以下字母和数字的组合表示:

- 橡胶代号以 MVQ 表示;
- 高温硫化型以数字 1 表示;
- 含乙烯基取代基以数字 1 表示;
- 乙烯基封端以数字 0 表示;甲基封端以数字 2 表示;
- 乙烯基链节摩尔分数由小到大以 0、1、2 和 3 表示(见表 1 和表 2)。

示例:

乙烯基链节摩尔分数为 0.07%~0.12% 的乙烯基封端的甲基乙烯基硅橡胶的牌号为: MVQ 110-1。

4 要求

4.1 110 型甲基乙烯基硅橡胶

110 型甲基乙烯基硅橡胶应符合表 1 的要求。

表 1 110 型甲基乙烯基硅橡胶的技术要求

项目	MVQ 110-0	MVQ 110-1	MVQ 110-2	MVQ 110-3
相对黏均分子量 ^a	45×10 ⁴ ~85×10 ⁴			
乙烯基链节摩尔分数 ^b /％	0.03~0.06	0.07~0.12	0.13~0.18	0.19~0.24
挥发分(150 ℃,3 h)/％	≤1.0			
分子量分布	实测值			
外观	无色透明、无机械杂质			
^a 相对黏均分子量可根据客户需求专门定制,按照定制值的±1×10 ⁴ 提供产品。				
^b 乙烯基链节摩尔分数可根据客户需求专门定制。				

4.2 112 型甲基乙烯基硅橡胶

112 型甲基乙烯基硅橡胶应符合表 2 的要求。

表 2 112 型甲基乙烯基硅橡胶的技术要求

项目	MVQ 112-0	MVQ 112-1	MVQ 112-2	MVQ 112-3
相对黏均分子量 ^a	45×10 ⁴ ~85×10 ⁴			
乙烯基链节摩尔分数 ^b /％	0.03~0.06	0.07~0.12	0.13~0.18	0.19~0.24
挥发分(150 ℃,3 h)/％	≤1.0			
分子量分布	实测值			
外观	无色透明、无机械杂质			
^a 相对黏均分子量可根据客户需求专门定制,按照定制值的±1×10 ⁴ 提供产品。				
^b 乙烯基链节摩尔分数可根据客户需求专门定制。				

5 试验方法

5.1 相对黏均分子量

5.1.1 红外感光法(仲裁法)

相对黏均分子量按附录 A 规定的方法测定。

5.1.2 门尼黏度仪法(快速法)

相对黏均分子量按附录 B 规定的方法测定。

5.2 乙烯基链节摩尔分数

5.2.1 化学法(仲裁法)

乙烯基链节摩尔分数按附录 C 规定的方法测定。

5.2.2 近红外法(快速法)

乙烯基链节摩尔分数按 GB/T 36691 规定的方法测定。

5.3 挥发分

挥发分按附录 D 规定的方法测定。

5.4 分子量分布

分子量分布按附录 E 规定的方法测定。

5.5 外观

产品在自然光下,取约 50 g 试样置于无色透明广口试剂瓶中,目视观察。

6 检验规则

6.1 检验分类与检验项目

6.1.1 检验分类

检验分为出厂检验和型式检验。

6.1.2 检验项目

6.1.2.1 出厂检验

出厂检验项目为相对黏均分子量、乙烯基链节摩尔分数、挥发分、外观。

6.1.2.2 型式检验

型式检验项目为第 4 章规定的所有项目。在正常情况下,每三个月至少进行一次型式检验。

有下列情况之一时,应进行型式检验:

- a) 新产品投产时;
- b) 当原料、配方或工艺条件改变时;
- c) 产品停产后,恢复生产时;
- d) 合同规定。

6.2 组批

按生产方式的不同分为间歇法和连续法。间歇法生产的产品以相同原料、相同工艺条件下,同一反应釜的产品为一批;连续法生产的产品以相同原料、相同配比、相同工艺条件下,同一生产线每班生产的产品为一批,其最大组批量不超过 10 t。

6.3 取样

采样单元以包装桶(箱)计,按 GB/T 6678 和 GB/T 6679 中规定的采样技术确定采样单元数和采样方法。

6.4 合格判定

6.4.1 按照 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本标准。

6.4.2 出厂检验项目,全项符合本标准要求,则该批产品合格。若检验结果有任何一项不符合本标准要求时,应重新自该批产品中取双倍样品对该不符合项目进行复检,若复检结果符合本标准要求时,该批产品为合格,否则该批产品不合格。

6.4.3 型式检验项目,全项符合本标准要求,则型式检验通过;否则,型式检验未通过。

7 标志

产品包装容器上应标识清晰牢固的标志,其内容包括产品名称、牌号、批号、净含量、生产厂名称、生产日期和标准号。

8 包装、运输和贮存

8.1 包装

8.1.1 产品采用清洁、干燥、内衬塑料袋的铁桶、纸板桶或纸板箱包装,每件净含量 25 kg 或 50 kg,或根据用户要求包装。

8.1.2 每个包装件应附有合格证。

8.1.3 每一批产品应附有一份质量检验报告。质量检验报告中应至少包括如下内容:生产厂名、产品名称、批号、标准编号、各检验项目检测值、产品的牌号。

8.2 运输

产品在运输时,应防止雨淋、日光曝晒。

8.3 贮存

产品按照 GB/T 19188 中规定的要求进行贮存。本产品自生产之日起,贮存期为 3 年。超过贮存期,可按本标准规定重新取样检验,若符合本标准要求,仍可使用。

附 录 A
(规范性附录)

红外感光法测定相对黏均分子量

A.1 方法提要

黏度法是测定高聚物相对黏均分子量较为简捷的方法。特性黏数 $[\eta]$ 是高分子溶液浓度趋近于零时的比浓黏度或比浓对数黏度(η_{sp}/c 或 $\ln\eta_r/c$)。本方法采用乌式黏度计测定特性黏数,使用红外感光系统和数据采集单元等进行数据的采集。

在甲苯溶剂中,高分子物质的相对黏均分子量和特性黏数的关系用式(A.1)表示:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

K ——常数, $K = 9.46 \times 10^{-3}$;

M ——试样相对黏均分子量;

α ——特性常数值, $\alpha = 0.71$ 。

用此公式计算得到相对黏均分子量。

A.2 试剂

甲苯:分析纯(CAS:108-88-3)。

A.3 仪器设备

A.3.1 G2 耐酸过滤漏斗。

A.3.2 振荡器:振幅 20 mm 或其他相当的设备。

A.3.3 分析天平:感量 0.000 1 g。

A.3.4 玻璃容量瓶:容量 25 mL,符合 GB/T 12806 A 级。

A.3.5 量筒:10 mL,符合 GB/T 12804。

A.3.6 相对黏均分子量自动测试系统:包含恒温水槽、50 ℃ 精密温度计一支(分度值为 0.01 ℃)、制冷单元、加热单元、乌式黏度计、继电器、红外感光系统、数据采集单元等(见图 A.1 和图 A.2)。

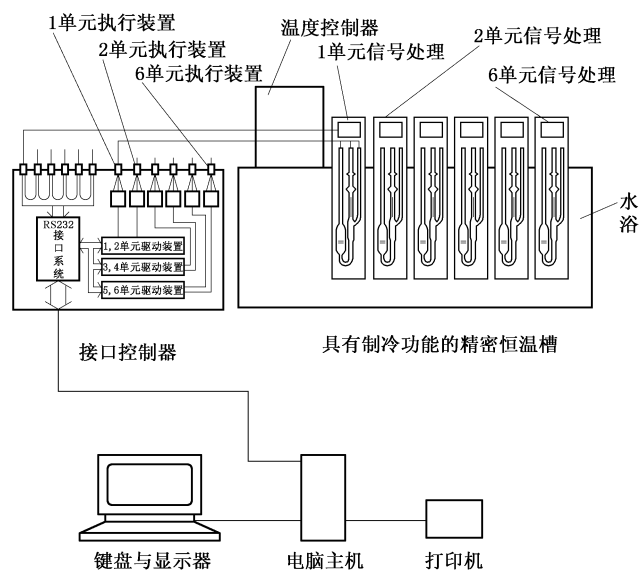


图 A.1 系统结构图

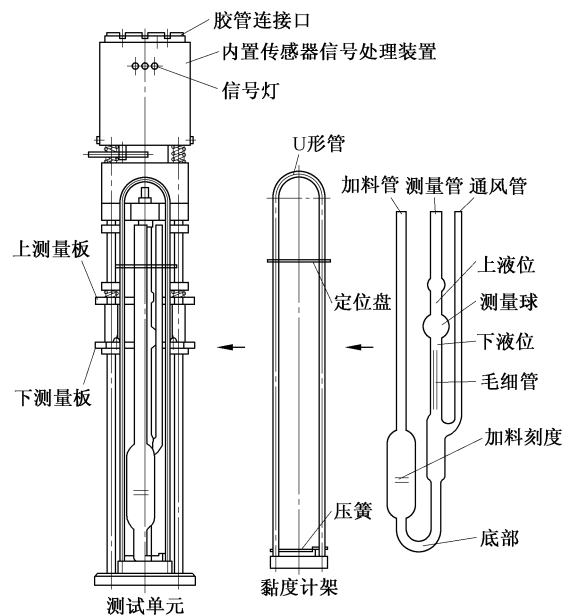


图 A.2 测试单元结构

A.4 测定步骤

A.4.1 溶剂值的测定

用量筒量取甲苯 10 mL, 经 G2 耐酸过滤漏斗滤于清洁干燥的乌氏黏度计加料管, 至乌氏黏度计加料刻度线位置, 将乌氏黏度计装入测试单元中, 与分子量自动测量系统连接好, 待恒温槽温度 (25 ± 0.01) °C 稳定后, 进行溶剂值 t_0 的测定。平行测试不少于 5 次, 每次相差不大于 0.2 s。

A.4.2 试样溶液值的测定

称取试样 0.05 g~0.15 g(精确至 0.000 1 g)于 25 mL 容量瓶中,加入约 15 mL 甲苯,静置 8 h 以上或置于振荡器中摇动 3 h 以上,使其完全溶解,用甲苯稀释至刻度,摇匀。按 A.4.1 测定过程测试样品溶剂值 t 。

A.5 结果的表示

试样的相对黏均分子量按式(A.2)~式(A.7)计算:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots (A.2)$$
$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \dots\dots\dots (A.3)$$
$$\rho = \frac{m}{25} \dots\dots\dots (A.4)$$
$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{\rho} \dots\dots\dots (A.5)$$
$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \dots\dots\dots (A.6)$$
$$M^\alpha = \frac{[\eta]}{K} \dots\dots\dots (A.7)$$

- 式中:
- η_r ——相对黏度的数值;
 - t ——溶液值,单位为秒(s);
 - t_0 ——溶剂值,单位为秒(s);
 - η_{sp} ——增比黏度的数值;
 - ρ ——溶液质量浓度的数值,单位为克每毫升(g/mL);
 - m ——试样质量的数值,单位为克(g);
 - $[\eta]$ ——特性黏数的数值,单位为毫升每克(mL/g);
 - $\ln \eta_r$ ——对数相对黏度值;
 - K ——常数, $K = 9.46 \times 10^{-3}$;
 - M ——试样相对黏均分子量;
 - α ——特性常数值, $\alpha = 0.71$ 。

A.6 允许差

平行两次测定结果的绝对差值应不大于 1.0×10^4 ,取其算数平均值为测定结果。

附 录 B (规范性附录)

门尼黏度仪法测定相对黏均分子量

B.1 方法提要

采用门尼黏度仪测定甲基乙烯基硅橡胶定标样品(相对黏均分子量为 $45 \times 10^4 \sim 85 \times 10^4$)的门尼黏度值(门尼黏度基本上可以反映橡胶的聚合度与分子质量),与对应甲基乙烯基硅橡胶定标样品的相对黏均分子量建立定标曲线,通过定标曲线将门尼黏度值转换成相对黏均分子量。

B.2 仪器设备

门尼黏度仪,应符合 GB/T 1232.1—2016 规定。使用大转子及热稳定薄膜,工作参数为 ML(1+4) 100 ℃。

B.3 测定步骤

B.3.1 仪器操作

按 GB/T 1232.1—2016 规定进行仪器操作,使其达到稳定状态。

B.3.2 定标曲线的建立

采用门尼黏度仪测定甲基乙烯基硅橡胶定标样品(相对黏均分子量为 $45 \times 10^4 \sim 85 \times 10^4$)的门尼黏度值(如图 B.1),采用附录 A 规定的方法测试定标样品的相对黏均分子量。将定标样品对应的门尼黏度值与相对黏均分子量建立定标曲线,实验证明门尼黏度值与黏均分子量为线性关系(如图 B.2)。

B.3.3 试样的相对黏均分子量的测定

在同等条件下,测试试样的门尼黏度值。

B.3.4 结果表述

试样的相对黏均分子量按式(B.1)计算:

$$M = K \cdot ML + b \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

M ——试样的相对黏均分子量;

K ——常数,定标曲线斜率;

b ——常数,定标曲线截距;

ML——试样的门尼黏度值。

B.4 允许差

两次平行测定结果的绝对差值应不大于 1×10^4 ,取其算术平均值为测定结果。

B.5 精密度

B.5.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的 3%。

B.5.2 再现性

在不同实验室,由不同操作人员使用不同设备,按相同测试方法,对相同的被测样品进行独立测试,获得的两次测定结果的绝对差值应不大于算术平均值的 5%。

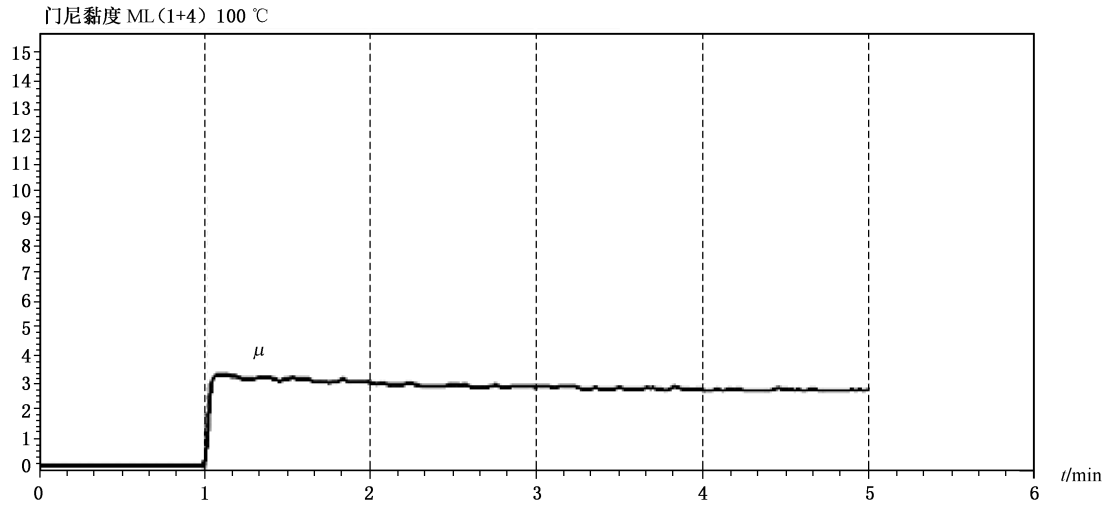


图 B.1 门尼黏度图

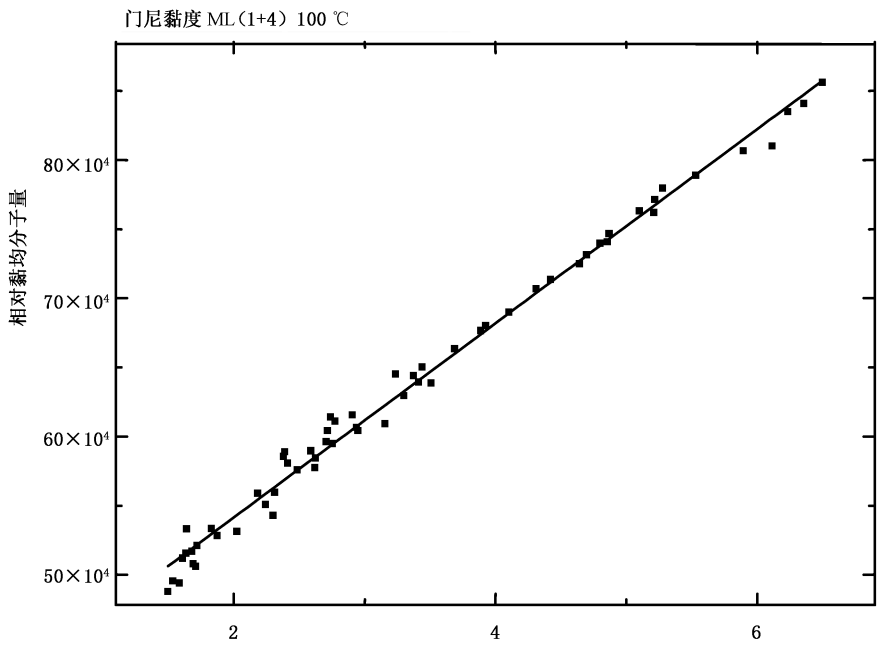


图 B.2 定标曲线

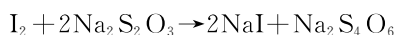
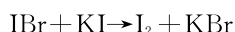
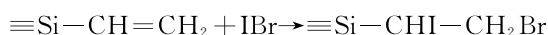
附 录 C (规范性附录)

乙烯基链节摩尔分数的测定(化学法)

C.1 方法提要

在过量溴化碘存在下,溴化碘与乙烯基加成反应,剩余的溴化碘再与碘化钾作用析出碘。析出的碘用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。

反应方程式为:



C.2 仪器设备

C.2.1 振荡器:振幅 20 mm 或其他相当的设备。

C.2.2 量筒:50 mL,符合 GB/T 12804。

C.2.3 分析天平:感量 0.000 1 g。

C.3 试剂和溶液

本方法所用的水,在没有注明其他要求时,均指符合 GB/T 6682 中规定的三级水或相应纯度的水。

C.3.1 四氯化碳(CAS:56-23-5):分析纯。

C.3.2 溴化碘溶液:称取分析纯碘 16.0 g,置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,再加入 3.0 mL 分析纯溴,瓶口用表面皿盖好,置于电炉上微热至碘全溶,然后冷却至室温。用 1 000 mL 四氯化碳冲洗圆底烧瓶,使溴化碘全溶于四氯化碳中,将该溶液置于棕色瓶中备用。

C.3.3 碘化钾溶液:100 g/L。称取 10 g 碘化钾溶于水,稀释至 100 mL 水中。

C.3.4 碘酸钾溶液:40 g/L。称取 4 g 碘酸钾溶于水,稀释至 100 mL 水中。

C.3.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液:0.1 mol/L。按 GB/T 601 的规定进行配制和标定。

C.3.6 淀粉指示液:5 g/L。称取 0.5 g 淀粉,加 5 mL 水使之成糊状,在搅拌下将糊状物加到 90 mL 沸水中,煮沸 1 min~2 min 后冷却,稀释至 100 mL。使用时配制。

C.4 试验步骤

称取 2.0 g~5.0 g(精确至 0.000 1 g)的样品于 250 mL 碘量瓶中,加入 40 mL 四氯化碳,静置 12 h 以上或放入振荡器中振摇 3 h 以上,使胶样全溶,用移液管加入 10 mL 溴化碘溶液,摇匀。在暗处放置 1 h 后,加入 50 mL 水和 5 mL 碘化钾溶液。摇动 2 min~3 min 后,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。滴定时应剧烈摇动,当上层溶液呈淡黄色下层溶液呈淡粉红色时,加入 2 mL 淀粉指示液,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至蓝色刚褪,然后加入 5 mL 碘酸钾溶液,若返现蓝色则再滴定至蓝色刚消失为终点。

用同样方法做空白试验。

C.5 结果表示

试样中乙烯基链节摩尔分数 X_1 按式(C.1)计算:

$$X_1 = \frac{\frac{1}{2}c(V_1 - V_2)}{\frac{m}{74} \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

- X_1 —— 乙烯基链节摩尔分数;
- c —— 硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 —— 空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 —— 试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m —— 试样质量的数值,单位为克(g);
- 74 —— 二甲基硅氧烷 $[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-]$ 链节的相对分子质量。

C.6 允许差

两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.02%,取其算数平均值为测定结果。

附 录 D

(规范性附录)

挥发分的测定

D.1 仪器设备

D.1.1 玻璃培养皿:直径 80 mm~90 mm,高度为 10 mm~30 mm。

D.1.2 干燥器。

D.1.3 分析天平:感量 0.000 1 g。

D.1.4 电热鼓风干燥箱:控温精度 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

D.2 测定步骤

将清洁干燥的玻璃培养皿置于分析天平上称量,然后将 2 g~3 g(精确至 0.000 1 g)试样分切成 8 小块~10 小块,均匀置于已称量的培养皿中,并称得总量。将试样和培养皿放入 $(150\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 电热鼓风干燥箱中加热 3 h,取出放于干燥器中冷却至室温,称量。

D.3 结果表述

试样挥发分(质量分数) w_1 按式(D.1)计算:

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

式中:

w_1 ——试样挥发分(质量分数);

m_1 ——玻璃培养皿质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——烘前试样与玻璃培养皿质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——烘后试样与玻璃培养皿质量的数值,单位为克(g)。

D.4 允许差

两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.1%,取其算术平均值为测定结果。

附 录 E
(规范性附录)
分子量分布的测定

E.1 方法提要

采用凝胶渗透色谱(GPC或APC)法,试样溶解在甲苯中,制备成待测试样溶液,在合适的仪器条件下,将试样溶液注入GPC或APC系统中,经示差折光检测器检测,从而得到相应色谱图,使用该系统测定的校正曲线计算出分子量分布。

E.2 试剂

E.2.1 甲苯(CAS:108-88-3):色谱纯。

E.2.2 聚苯乙烯标准品(能覆盖样品的全部相对黏均分子量范围)。

E.3 仪器与设备

E.3.1 凝胶渗透色谱:配有柱温箱,示差折光检测器。

E.3.2 微孔过滤器:孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

E.3.3 玻璃注射器:5 mL。

E.3.4 微量注射器:250 μL 。

E.4 色谱典型操作条件

E.4.1 色谱柱:可使用甲苯为溶剂的脂溶性凝胶柱,相对黏均分子量范围 $0\sim 4\times 10^6$ 。

E.4.2 柱温:40 $^{\circ}\text{C}$ 。

E.4.3 检测器温度:40 $^{\circ}\text{C}$ 。

E.4.4 流动相:甲苯。

E.4.5 流速:1.0 mL/min。

E.4.6 进样体积:50 μL 。

E.5 测定步骤

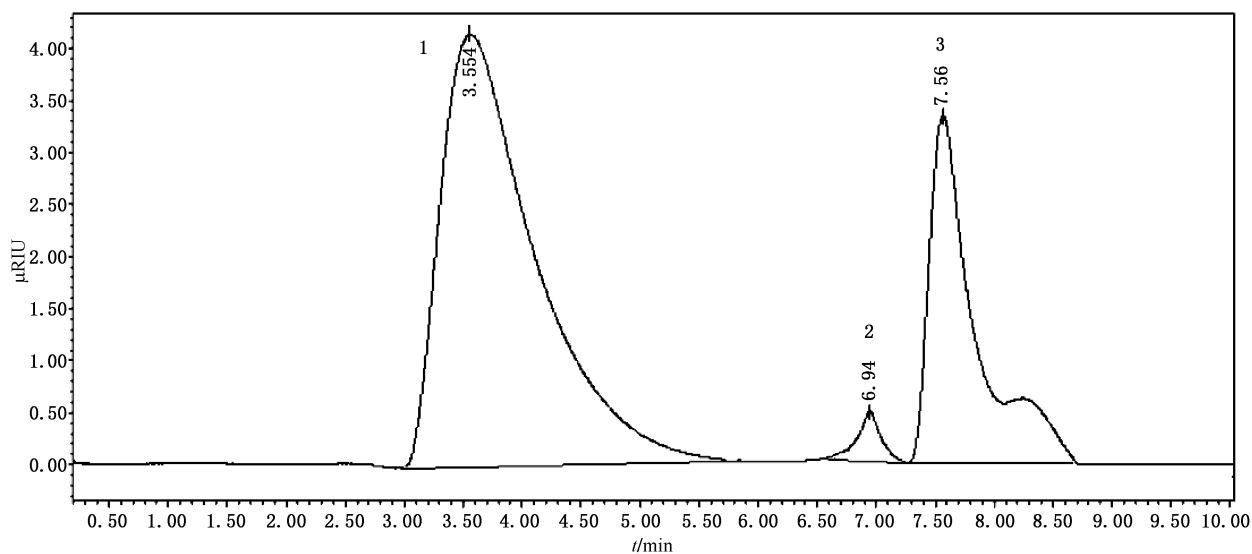
E.5.1 窄标样校正曲线建立

将聚苯乙烯标准品溶解在甲苯中,根据相对黏均分子量的不同,配制的溶液浓度也有所不同,当相对黏均分子量大于 100×10^4 时,溶液质量浓度应控制在 1 mg/mL;当相对黏均分子量小于 100×10^4 时,溶液质量浓度应控制在 2 mg/mL。校正曲线的范围应包括所测样品的全部相对黏均分子量范围。根据实际的仪器情况,选择合适的拟和方式建立最佳的拟和校正曲线。

E.5.2 样品的测定

称取合适的样品量,溶解于甲苯中,配制成质量浓度为 2 mg/mL 的样品待测液。色谱仪开启后,

按 E.4 色谱典型操作条件或其他合适的条件进行调节,待仪器稳定后,进行样品的测定。甲基乙烯基硅橡胶分子量分布的典型色谱图见 E.1。



说明:

1——甲基乙烯基硅橡胶;

2——低分子量物质;

3——溶剂甲苯。

图 E.1 甲基乙烯基硅橡胶分子量分布典型色谱图

E.6 结果表述

使用创建的校正曲线计算样品的分子量分布,分子量分布可用聚合物分散度 D 来表征,按式(E.1)给出:

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

D ——分子量分布;

$\overline{M}_w$ ——重均分子量;

$\overline{M}_n$ ——数均分子量。